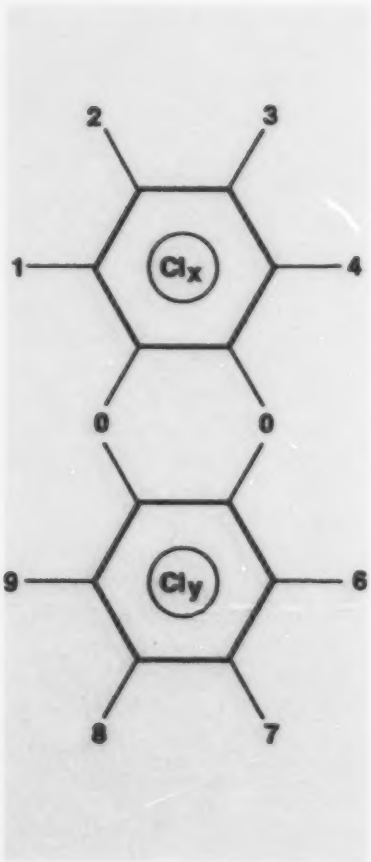
Environmental Protection Series



Internal Quality Assurance Requirements for the Analysis of Dioxins in Environmental Samples

Report EPS 1/RM/23
October 1992

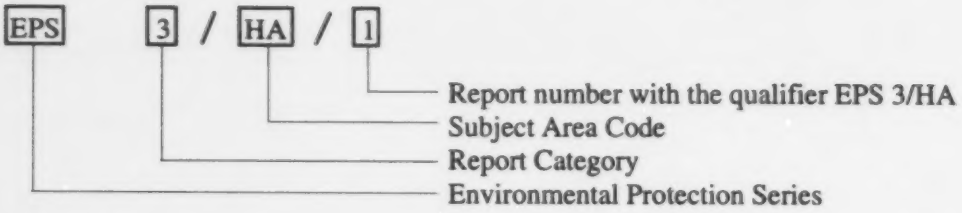
PRINTED IN CANADA

Canada

Environment Canada Environnement Canada

ENVIRONMENTAL PROTECTION SERIES

Sample Number:



Categories

1 Regulations/Guidelines/Codes of Practice
2 Problem Assessments and Control Options
3 Research and Technology Development
4 Literature Reviews
5 Surveys
6 Social, Economic and Environmental Impact Assessments
7 Surveillance
8 Policy Proposals and Statements
9 Manuals

Subject Areas

AG Agriculture
AN Anaerobic Technology
AP Airborne Pollutants
AT Aquatic Toxicity
CC Commercial Chemicals
CE Consumers and the Environment
CI Chemical Industries
FA Federal Activities
FP Food Processing
HA Hazardous Wastes
IC Inorganic Chemicals
MA Marine Pollutants
MM Mining and Ore Processing
NR Northern and Rural Regions
PF Paper and Fibres
PG Power Generation
PN Petroleum and Natural Gas
RA Refrigeration and Air Conditioning
RM Reference Methods
SF Surface Finishing
SP Oil and Chemical Spills
SRM Standard Reference Methods
TS Transportation Systems
TX Textiles
UP Urban Pollution
WP Wood Protection/Preservation

New subject areas and codes are introduced as they become necessary. A list of EPS reports may be obtained from Environmental Protection Publications, Conservation and Protection, Environment Canada, Ottawa, Ontario, K1A 0H3, Canada.

Printed on recycled paper

Imprimé sur du papier recyclé

93-01743/

Internal Quality Assurance Requirements for the Analysis of Dioxins in Environmental Samples

by
Dioxin Quality Assurance Advisory Committee (DQAAC)

Report EPS 1/RM/23
October 1992

CANADIAN CATALOGUING IN PUBLICATION DATA

Dioxin Quality Assurance Advisory Committee (Canada)

Internal quality assurance requirements for the analysis of dioxins in environmental samples

(Report ; EPS 1/RM/23)
Text in English and French with French text on inverted pages.
Title on added t.p.: Exigences internes d'assurance de la qualité pour l'analyse des dioxines dans des échantillons prélevés dans l'environnement.
Includes bibliographical references.
ISBN 0-662-59298-0
DSS cat. no. EN49-24/1-23

1. Dioxins -- Laboratory manuals.
2. Polychlorinated dibenzofurans -- Laboratory manuals. 3. Polychlorinated dibenzodioxins -- Laboratory manuals. I. Canada. Environment Canada. II. Title. III. Title: Exigences internes d'assurance de la qualité pour l'analyse des dioxines dans des échantillons prélevés dans l'environnement. IV. Series: Report (Canada. Environment Canada) ; EPS 1/RM/23.

TD196.C5D56 1992 363.7'28 C92-099795-3E

©Minister of Supply and Services Canada 1992
Catalogue No. En 49-24/1-23
ISBN 0-662-59298-0
BEAUREGARD PRINTERS LIMITED

Readers' Comments

Any comments or inquiries concerning the contents of this report should be directed to:

Chemistry Division
Technology Development Branch
Conservation and Protection
Environment Canada
River Road Environmental Technology Centre
Ottawa, Ontario
K1A 0H3

Additional copies of this report are available from:

Environmental Protection Publications
Technology Development Branch
Conservation and Protection
Environment Canada
Ottawa, Ontario
K1A 0H3

Foreword

The accuracy and comparability of data produced in different laboratories have always been of concern to laboratory analysts, researchers, and environmental program managers in both government and industry. A Dioxin Quality Assurance Advisory Committee (DQAAC) was established in 1990 to address this issue. This committee is comprised of scientists and scientific program managers from Environment Canada and other government departments who have current and direct experience in the areas of quality assurance in analytical laboratories and methodologies for analyzing polychlorinated dibenzo-para-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs). One of the main goals of this committee was to develop a common generic quality assurance protocol for dioxin analysis in support of federal programs.

This report outlines those elements of a laboratory quality assurance program that are considered essential to ensure the reliability of dioxin data. Performance criteria by which data quality can be assessed are also established in this report. By focusing on principles and performance rather than procedural details, laboratories have the flexibility to follow specific sample processing procedures of their own choosing, and the need to develop reference methods for individual environmental matrices is simplified or eliminated.

Note: Mention of trade names or commercial products does not constitute endorsement by Environment Canada.

Table of Contents

Foreword v
List of Tables viii
List of Figures viii
Glossary ix
Acknowledgements xii

Section 1
Introduction 1

Section 2
Sample Handling and Custody 2
2.1 Containers and Sample Size 2
2.2 Shipping 2
2.3 Receiving 2

Section 3
Method Performance Tests 4

Section 4
Sample Preparation and Processing 5

Section 5
Gas Chromatographic/Mass Spectrometric (GC/MS) Calibration and Quantitation 8

Section 6
Limit of Detection 16

Section 7
Data Reporting 20

Section 8
Data Evaluation 25

References 26

List of Tables

1 Recommended Sample Size, Final Volume, and Achievable Method Detection Limits for Various Matrices 6

2 Suggested Surrogate Standard Spike and Recovery Criteria 7

3 Elution Order of PCDD/PCDF Window Defining Mixture on a 60-metre DB-5 Column 10

4 Composition of PCDD/PCDF Calibration Solutions for LRMS 11

5 Composition of PCDD/PCDF Calibration Solutions for HRMS 12

6 International Toxicity Equivalency Factors (I-TEF) for Congeners of Concern 15

List of Figures

1 Acceptable Chromatographic Resolution for 2,3,7,8-TCDD and 2,3,7,8-TCDF 9

2 Noise Determination 17

3 Sample Data Sheet - Part I 18

4 Sample Data Sheet - Part II (for isomer-specific analysis) 19

5 Sample Submission/Custody Sheet 21

6 Method Performance Test Data Sheet 22

7 Multi-point Calibration Data Sheet 23

8 Calibration Verification Data Sheet 24

Glossary

Accuracy is the degree of agreement of a measured value with the true or expected value of the quantity of concern (Taylor, 1990).

Blind Sample is a sample submitted for analysis whose composition is known to the submitter but unknown to the analyst. A blind sample is used to test the proficiency of a measurement process (Taylor, 1990).

Calibration Standards are a set of solutions containing known amounts of native and carbon-13-labelled PCDDs and PCDFs. These solutions are used to establish the relationship between PCDD/PCDF concentration and MS detector response over the expected range of sample concentration.

Calibration Verification Standard is a calibration standard solution of intermediate level concentration (e.g., CS3), used to assess whether the initial calibration is still valid.

Certified Reference Material is a stable, homogeneous, and well characterized reference material, one or more of whose property values are certified by repetitive analysis by several operators and different methodologies in one or more qualified laboratories of known precision and accuracy. This material is used to assess the accuracy of a measurement process.

Congener is a member of a family of compounds that differ from each other only in terms of numbers and locations of common substituent atoms, or groups of atoms, on the parent compound. There are 75 PCDD and 135 PCDF congeners.

Control Sample is a reference material of known composition that is analyzed concurrently with test samples to evaluate the accuracy and/or precision of a measurement process (Taylor, 1990).

Column Performance Test Mixture is a solution whose components allow for performance testing of a specific Gas Chromatograph (GC) column in terms of some column characteristic that is critical to data quality. Chromatographic resolution of 2,3,7,8-TCDD and 2,3,7,8-TCDF from neighbouring isomers is assessed using such test mixtures.

Glassware Proof Rinse is the composite final solvent rinse of each piece of glassware intended for use in processing a batch of samples. Proof rinse samples are analyzed before sample processing begins.

Homologue is a subset of congeners whose members are isomers one to another. For example, both 1,2,3,4-TCDD and 2,3,7,8-TCDD belong to the TCDD homologue group, whereas 1,2,3,7,8-P_5CDD belongs to the P_5CDD homologue group.

Instrumental Detection Limit is the smallest concentration/amount of analyte, in a solution containing only the analyte(s) of interest, that produces an instrumental response which satisfies all analyte detection and identification criteria.

Internal Standard Quantitation is a quantitation procedure that corrects target analyte concentration data for processing losses, as well as normal variations in operator and instrument performance, in a single calculation. To use this procedure, samples must be spiked with known amounts of surrogate compounds (i.e., internal standards) before processing and a Relative Response Factor must be determined for each target analyte.

Isomer is a member of a group of compounds that differ from each other only in terms of the locations of a specified number of common substituent atoms, or groups of atoms, on the parent compound. For example, there are 22 possible isomers of TCDD.

Method Blank are media (e.g., filter, solvent, water) spiked with surrogates and processed in an identical manner to actual test samples.

Method Detection Limit (MDL) is the smallest test sample concentration/amount of analyte that produces an instrumental response which satisfies all analyte detection and identification criteria when the sample is processed and analyzed according to the requirements of a specified test method. Reported MDL values reflect the composite effect of sample-related variables as well as method-related variables.

Precision is the degree of agreement between the data generated from repetitive measurements under specified conditions. It is generally reported as the standard deviation (SD) or relative standard deviation (RSD).

Quality Assurance (QA) is a system of activities whose purpose is to provide the producer or user of a product with the assurance that the product meets a defined standard of quality. The system consists of two separate but related activities, quality control and quality assessment (Taylor, 1990).

Quality Control (QC) is the overall system of activities whose purpose is to control the quality of a product so that it meets the needs of users (Taylor, 1990).

Recovery Standards are selected compounds that are added to sample extracts immediately before instrumental analysis so that surrogate (internal standard) recoveries can be calculated. The two labelled compounds that serve as recovery standards for PCDD/PCDF analysis also serve as markers for identifying specific congeners on the basis of relative retention time.

Relative Response Factor (RRF) is the quotient of a target analyte response factor (instrument response per unit weight) divided by the response factor for its corresponding labelled surrogate. An RRF value remains constant over the range of concentration for which instrument response is linear.

2,3,7,8-Substituted Congener is a dioxin or furan congener with a minimum of four chlorine substituents at the 2,3,7, and 8 positions on the parent compound. There are seven 2,3,7,8-substituted PCDD congeners and ten 2,3,7,8-substituted PCDF congeners.

Surrogates are compounds whose compositions and chemical properties are nearly identical to those of target analytes, but which are distinguishable from target analytes by some means of detection (e.g., MS). Isotopically-labelled dioxin and furan congeners are used as surrogates for their native analogues. Using surrogate compounds as internal standards allows target analyte data to be corrected for whatever degree of analyte loss has occurred during the course of sample processing.

Window Defining Mixture is a solution containing the earliest and latest eluting congeners within each homologous group of target analytes on a specified GC column.

Acknowledgements

Several draft versions of this report have been reviewed by the following members of the Dioxin Quality Assurance Advisory Committee (DQAAC): A.S.Y. Chau, Chairman, Environment Canada, National Water Research Institute (NWRI); D.B. Sergeant, Fisheries and Oceans, Great Lake Laboratories for Fishery and Aquatic Science (GLLFAS); and M.A. Forbes, Environment Canada, National Water Quality Laboratory (NWQL).

Valuable comments and suggestions were also provided by members of C & P Laboratory Managers Committee (LMC) and the following scientists of government and commercial laboratories: R.Turle and colleagues (Canadian Wildlife Service); P. Kluckner (Environmental Protection, Pacific and Yukon Region, Environment Canada); D.T. Williams, B. Lau, and J.J. Ryan (Health and Welfare Canada); M.G. Foster and colleagues (Zenon Environmental Laboratories); B.G. Chittim (Wellington Environmental Consultants Inc.); R. Smythe (Walker Laboratories); D.A. Sutherland (Canviro Analytical Laboratories Ltd.); C. Chan (Mann Testing Laboratories Ltd.); and D.H. Schellenberg (The Research and Productivity Council).

This report was prepared for DQAAC by the following staff members of the Technology Development Branch at the River Road Environmental Technology Centre (RRETC): C. Chiu, R. Halman, and G. Poole.

Section 1

Introduction

Polychlorinated dibenzo-*para*-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) are now known to be widespread environmental contaminants. They are found in such diverse matrices as industrial effluent, soil, sediment, water, ash, tissue, and ambient air samples. The detection limits reported for these toxic substances are generally in the low ppt to ppq range. It is clearly important that analytical data corresponding to such ultratrace levels be of definable and verifiable quality.

The objective of this report is to promote the generation of PCDD/PCDF data of consistently high quality by:

(a) specifying the essential elements of a Quality Assurance (QA) program that all laboratories generating PCDD/PCDF data in support of federal government programs will be expected to implement as a basic minimum;

(b) establishing criteria that both laboratory analysts and program managers can use to assess data produced;

(c) specifying the documentation that will be necessary for screening assessment of data quality in terms of QA support and performance criteria.

The application of these internal QA guidelines constitutes an essential part of a complete QA program. In this report, it is assumed that the laboratory has already demonstrated satisfactory performance in appropriate interlaboratory performance evaluation studies.

This report is applicable to the analysis of samples using capillary high resolution gas chromatography (HRGC) coupled with either low resolution mass spectrometry (LRMS) or high resolution mass spectrometry (HRMS).

Detailed analytical methods and QA/QC procedures for specific matrices are described in publications listed in the References of this report (DQAC, 1989; Environment Canada, 1992; Environment Canada, 1990; U.S. EPA, 1990).

Section 2

Sample Handling and Custody

2.1 Containers and Sample Size

Sample Bottles. Sample bottles should be amber glass and have a Teflon-lined lid. Cleaned bottles should be screened for possible contamination before use. (Pre-cleaned and certified sample bottles for dioxin analysis are also commercially available. However, the user should ensure that levels of certification are suitable for levels of analysis.)

Solid Samples. Solid samples should be collected in wide-mouth bottles. Care should be taken to exclude as much water as possible. Biota such as fish, clams etc. should be wrapped in cleaned aluminum foil and frozen.

Liquid Samples. Liquid samples should be collected in narrow-mouth bottles. The level of the liquid sample in the bottle should be clearly marked just after collection to allow for assessment of possible sample loss during shipment.

When taking either solid or liquid samples, enough sample should be taken to allow for re-analysis, if necessary.

2.2 Shipping

(a) Each sample must be clearly identified and securely labelled.

(b) Samples (except tissue) must be maintained at 1 to 5°C in the dark from time of collection until extraction. Tissue samples should be kept frozen during shipment.

(c) Samples should be forwarded to the lab without unnecessary delay and the lab should be informed of the shipping waybill number and the anticipated time of arrival.

(d) A sample submission and chain of custody record sheet should accompany the samples. As a minimum, this form should include information identifying the project; the name, signature, and telephone and Fax number of the sample collector; the sample identification number; sample description or matrix; the date, time, and place of sampling; the analytical requirements and expected concentration; the name of the intended receiver; the storage conditions during shipment; the date and time of sample receipt; and the signature of the receiver. (See Figure 5 for a sample of the submission/custody sheet.)

2.3 Receiving

(a) All information on submission sheets should be verified and completed immediately upon receipt. The chain of custody portion of the form (see Figure 5) must be updated at this time. Any discrepancies, such as missing sheets, missing samples, mislabelled samples, damaged containers and/or samples, should be noted and reported to the client immediately.

(b) Each sample should immediately be labelled with a unique assigned lab

code cross-referenced to the identifying field code. This code, plus a brief description of the sample, should be entered into the lab's sample log book and/or computer.

(c) Samples (except tissue) and sample extracts should be stored in a refrigerator at 1 to 5°C. Tissue samples should be stored in a freezer at -20°C.

Section 3

Method Performance Tests

(a) Before sample analysis, the laboratory must demonstrate the ability to achieve acceptable recoveries of native and surrogate PCDDs/PCDFs by conducting method performance tests as described in this section. These results must be documented, available for examination, and current (obtained within a 3-month period before sample processing begins).

Three test samples of blank media, spiked with known amounts of native standards and labelled surrogates, should be prepared, extracted, and cleaned up according to normal procedures. Appropriate surrogate standard congeners and their spike levels for both LRMS and HRMS analysis are described in Section 4(i). The native congener spiking solution should contain all seventeen 2,3,7,8-substituted dioxin and furan congeners. Native congener spike levels should be selected to produce sample extract concentration levels equal to or near those of the appropriate (LRMS or HRMS) CS3 calibration standard solution (see Section 5).

(b) The performance test sample (e.g., filter, XAD, water, soil, ash) should be similar in size and nature to that of actual samples and either be free of target analytes or contain known trace levels of analytes that will not significantly affect the accuracy of native-congener spike recovery data.

(c) All surrogate recoveries for each of the three tests must be within the range of 40 to 120%.

(d) For each of the three tests, recovery for each of the native PCDD/PCDF congeners (corrected for surrogate recovery) must be within the range of 80 to 120% of the spiked value (i.e., accuracy of ± 20%).

(e) No samples should be processed until the method performance tests yield acceptable results. Tests must be repeated whenever extraction or cleanup procedures are modified; whenever there is a change in the lot number of chemicals used for cleanup; and whenever method performance test results are not current (within 3 months).

Section 4

Sample Preparation and Processing

(a) All glassware should be washed thoroughly with lab-grade detergent and high purity solvents. Following this, analysis of a composite glassware proof rinse (hexane and dichloromethane) sample for PCDDs/PCDFs and potential interferences is recommended.

(b) All solvents and reagents should be verified to be free of contamination that might interfere with the analysis of target compounds.

(c) Solid samples should be homogenized to ensure that any aliquot used for analysis is representative of the whole sample. Splitting of aqueous samples is not recommended.

(d) Sample size is dictated by the method in use and to some extent it is selected on the basis of desired detection limits. Recommended sample size, final volume, and achievable detection limits for various matrices are provided in Table 1.

(e) Extraction and cleanup procedures for use with various matrices can be selected by the laboratory. The lab must demonstrate, however, that these procedures can yield acceptable results for accuracy and surrogate recovery (Section 3).

(f) If possible, samples expected to be similar in analyte concentration range should be processed together in order to minimize the possibility of cross-contamination.

(g) Pertinent sample processing details should be recorded and made available for review if required.

(h) Unused portions of samples and sample extracts must be preserved in a refrigerator or freezer for tissue samples (Subsection 2.3c) for possible reanalysis if required. Samples and extracts must not be discarded without the permission of the client.

(i) Before processing, each sample must be spiked with known amounts of the carbon-13-labelled dioxin/furan surrogates shown in Table 2. The degree of analyte loss during sample workup is reflected in the percentage recovery of the spiked surrogates.

If any surrogate recovery is outside the range indicated in Table 2, the sample should be reprocessed and reanalyzed, if possible. These ranges reflect the practical experiences of several government and commercial laboratories.

Although individual surrogate recoveries as low as 30 or 40% will be considered acceptable, consistently low or highly variable recoveries may indicate that one or more of the sample processing procedures, or the GC/MS instrumentation, is not being effectively controlled.

Method performance tests (see Section 3) should be repeated as the starting point of any investigation, and all investigative work should be fully documented.

(j) A method blank consisting of blank media (e.g., reagent water, filter, solvents) spiked with surrogates should be processed along with each batch of up to 10 test samples to demonstrate freedom from PCDD/PCDF cross-contamination and freedom from contaminants that would interfere with PCDD/PCDF analysis.

Table 1 Recommended Sample Size, Final Volume, and Achievable Method Detection Limits for Various Matrices

	Tissue	Sediment, Soil, Sludge, Ash	Pulp Mill Effluent	Pulp	Drinking Water	Oil	Ambient Air
Sample Size	10 g (wet)	5 g (dry)	1 L	12 g (dry)	12 L	1 g	1000 m^3
Final Volume (µL)	20	20	20	20	20	20	20
Target Detection Limit	LRMS (HRMS) pg/g	LRMS (HRMS) pg/g	LRMS (HRMS) pg/L	LRMS (HRMS) pg/g	LRMS (HRMS) pg/L	LRMS (HRMS) pg/g	LRMS (HRMS) pg/m^3
T_4CDD/F	2 (0.5)	12 (1)	60 (5)	5 (0.4)	5 (0.4)	60 (5)	0.06 (0.005)
P_5CDD/F	5 (1)	24 (2)	120 (10)	10 (0.8)	10 (0.8)	120 (10)	0.12 (0.01)
H_6CDD/F	10 (1)	24 (2)	120 (10)	10 (0.8)	10 (0.8)	120 (10)	0.12 (0.01)
H_7CDD/F	15 (1.5)	36 (3)	180 (15)	15 (1.2)	15 (1.2)	180 (15)	0.18 (0.015)
OCDD/F	20 (2.0)	48 (4)	240 (20)	20 (1.6)	20 (1.6)	240 (20)	0.24 (0.02)

March 1992

NOTE: These method detection limit (MDL) values are based on assumption of low processing losses (high recovery) and final extracts that are free from significant levels of matrix background interference.

(k) One sample in every 10 test samples should be processed and analyzed in duplicate (supplied by laboratory QA/QC personnel as blind samples if possible) to assess reproducibility. Duplicate sample analysis can be replaced or supplemented by the analysis of a control sample (certified or uncertified reference material whose PCDD/PCDF content is well characterized). Analytical precision can then be assessed on a continuing basis. Control samples should also be submitted by QA/QC personnel as blind samples if possible.

Table 2 Suggested Surrogate Standard Spike and Recovery Criteria

Surrogate Standard	Amount Spiked (ng/sample)		Acceptable Recovery (%)	
	LRMS	HRMS	Tissue	All Other Matrices
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDD	2	1	40 to 120	30 to 130
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDF	2	1	40 to 120	30 to 130
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDD	4	1	40 to 120	30 to 130
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDF*	0	1	40 to 120	30 to 130
$^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-H_6CDD	4	1	40 to 120	30 to 130
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8-H_6CDF*	0	1	40 to 120	30 to 130
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD	4	1	40 to 120	30 to 130
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF*	0	1	40 to 120	30 to 130
$^{13}C_{12}$-OCDD	8	2	40 to 120	30 to 130

* Optional but desirable

Section 5

Gas Chromatographic/Mass Spectrometric (GC/MS) Calibration and Quantitation

(a) Optimum settings for gas chromatograph parameters and correct retention time windows for time-sequenced selected ion monitoring mode (SIM) analysis of PCDDs/PCDFs should be established by analyzing a Window Defining Mixture containing the earliest and latest eluting congeners within each homologous group of congeners.

This mixture should be analyzed at regular intervals for routine verification of window settings, and must be analyzed after any intentional change in GC parameter settings, and after any condition or upset that requires that the GC column be disconnected.

As shown in Table 3, the order of elution on a 60-meter DB-5 column (polymethyl [5% phenyl]silicone) is such that five retention time windows can be defined, corresponding to the five levels of chlorine substitution (4 Cl to 8 Cl) without any overlap.

(b) For 2,3,7,8-TCDD and 2,3,7,8-TCDF analysis, a Column Performance Test Mixture containing the target analyte and its neighbouring isomers at equal concentration should be analyzed daily to confirm acceptable chromatographic resolution. It is recommended that these isomers be included in the Window Defining Mixture.

The valley between peaks representing 2,3,7,8-TCDD and its closest neighbouring isomer should be equal to or less than 25% of the 2,3,7,8-TCDD peak height. The corresponding peak valley criterion for 2,3,7,8-TCDF is 30% maximum. These criteria must be satisfied whenever analyses are performed for regulatory compliance purposes. In other cases, results for either of these two congeners must be flagged if the corresponding criterion has not been met.

The acceptable chromatographic resolution for 2,3,7,8-TCDD and 2,3,7,8-TCDF is shown in Figure 1.

(c) The linear calibration range for each analyte should be established by running a series of calibration standards before initial sample analysis.

Calibration standards should contain: i) all seventeen 2,3,7,8-substituted PCDD/PCDF congeners; ii) the set of labelled surrogate congeners added to samples before processing; and iii) the labelled congeners that are added to sample extracts just before GC/MS analysis.

These latter congeners, $^{13}C_{12}$-1,2,3,4-TCDD and $^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8,9-H_6CDD, are used for calculating sample surrogate recoveries. In addition to their

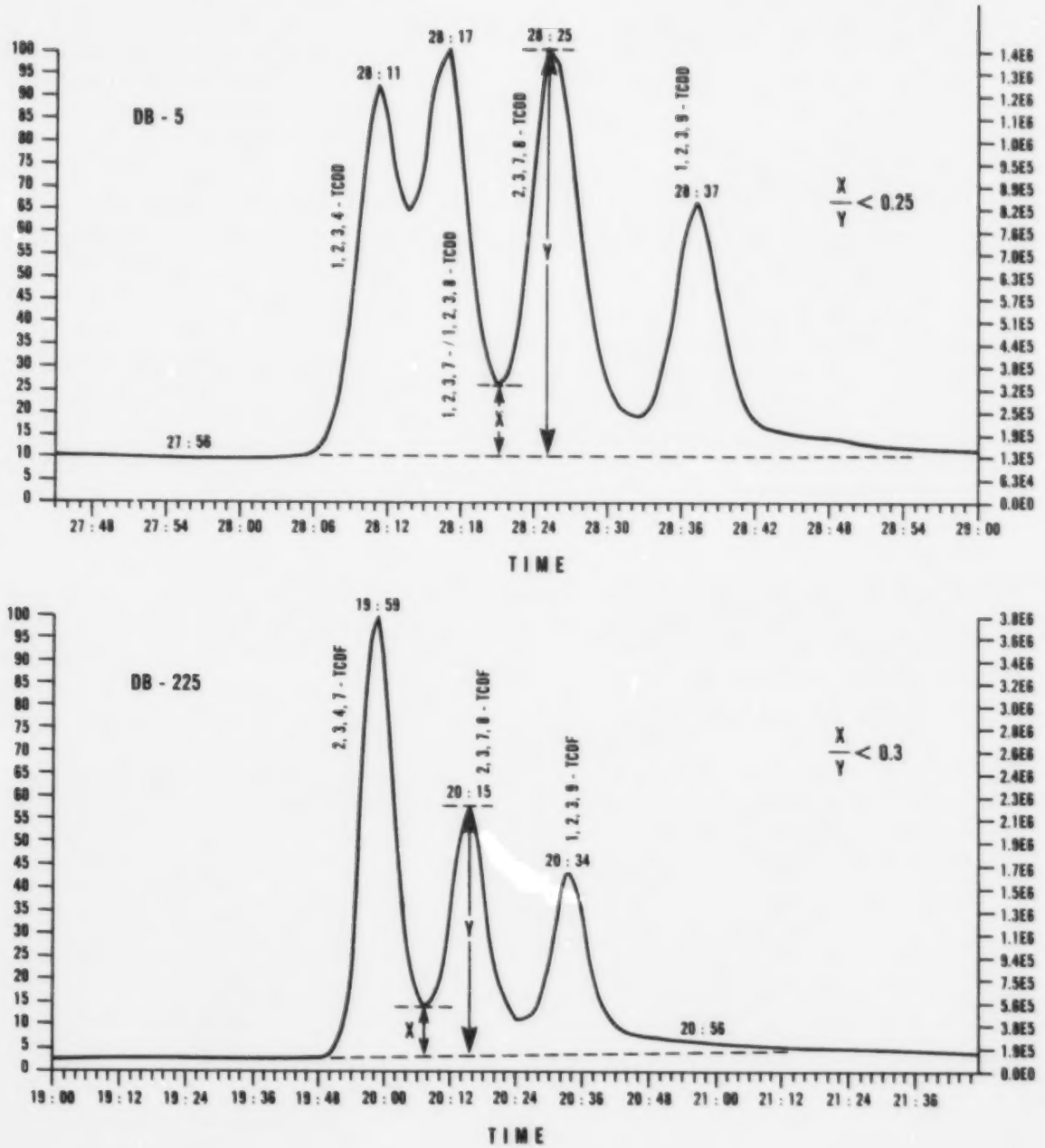


Figure 1 **Acceptable Chromatographic Resolution for 2,3,7,8-TCDD and 2,3,7,8-TCDF**

function as recovery standards, these compounds also serve as reference congeners for assigning sample peak identities on the basis of relative retention time.

Recommended compositions and concentration levels for LRMS and HRMS calibration standards are presented in Tables 4 and 5.

(d) An internal standard method is recommended for quantitation of sample data. Use of this method relies upon consistent linearity of MS response over the intervals between multi-point calibrations. The method is easily integrated into automated routines for data quantitation.

Table 3 Elution Order of PCDD/PCDF Window Defining Mixture on a 60-metre DB-5 Column

Homologue Group	First Eluting Isomer	Last Eluting Isomer	Retention Time Window* (min.)
TCDD	1,3,6,8-	1,2,8,9-	25.0 to 29.9
TCDF	1,3,6,8-	1,2,8,9-	23.4 to 29.9
P_5CDD	1,2,4,6,8/ 1,2,4,7,9-	1,2,3,8,9-	31.5 to 34.0
P_5CDF	1,2,4,6,8/ 1,3,4,6,8-	1,2,3,8,9-	30.0 to 34.2
H_6CDD	1,2,4,6,7,9/ 1,2,4,6,8,9-	1,2,3,4,6,7-	35.6 to 37.3
H_6CDF	1,2,3,4,6,8-	1,2,3,4,8,9-	35.1 to 37.8
H_7CDD	1,2,3,4,6,7,9-	1,2,3,4,6,7,8-	39.9 to 40.7
H_7CDF	1,2,3,4,6,7,8-	1,2,3,4,7,8,9 -	39.5 to 41.3
OCDD			47.0
OCDF			47.3

* Listed times are for illustrative purposes only.

Table 4 Composition of PCDD/PCDF Calibration Solutions for LRMS

PCDD/PCDFs Standard	pg/µL				
	LCS1[a]	LCS2	LCS3[b]	LCS4	LCS5
Native standards					
2,3,7,8-TCDD	5	20	50	100	250
2,3,7,8-TCDF	5	20	50	100	250
1,2,3,7,8-P_5CDD	10	40	100	200	500
1,2,3,7,8,-P_5CDF	10	40	100	200	500
2,3,4,7,8-P_5CDF	10	40	100	200	500
1,2,3,4,7,8-H_6CDD	10	40	100	200	500
1,2,3,6,7,8-H_6CDD	10	40	100	200	500
1,2,3,7,8,9-H_6CDD	10	40	100	200	500
1,2,3,4,7,8-H_6CDF	10	40	100	200	500
1,2,3,6,7,8-H_6CDF	10	40	100	200	500
2,3,4,6,7,8-H_6CDF	10	40	100	200	500
1,2,3,7,8,9-H_6CDF	10	40	100	200	500
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD	10	40	100	200	500
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF	10	40	100	200	500
1,2,3,4,7,8,9-H_7CDF	10	40	100	200	500
OCDD	20	80	200	400	1000
OCDF	20	80	200	400	1000
Surrogates[c]					
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDD	100	100	100	100	100
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDF	100	100	100	100	100
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDD	200	200	200	200	200
$^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-H_6CDD	200	200	200	200	200
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD	200	200	200	200	200
$^{13}C_{12}$-OCDD	400	400	400	400	400
Recovery Standards					
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4-TCDD[d]	100	100	100	100	100
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8,9-H_6CDD[e]	100	100	100	100	100

[a] also used to assess detection limits; [b] used daily to verify calibration and abundance ratios; [c] ^{13}C-labelled penta-, hexa-, hepta-, and octa-CDF congeners are not used because they may interfere with PCDD analysis; [d] retention time marker and recovery standard for tetra- and penta- homologues; [e] retention time marker and recovery standard for hexa-, hepta- and octa- homologues

Table 5 Composition of PCDD/PCDF Calibration Solutions for HRMS

PCDD/PCDFs Standard	pg/µL				
	HCS1[a]	HCS2	HCS3[b]	HCS4	HCS5
Native standards					
2,3,7,8-TCDD	0.25	1	5	25	100
2,3,7,8-TCDF	0.25	1	5	25	100
1,2,3,7,8-P_5CDD	0.50	2	10	50	200
1,2,3,7,8-P_5CDF	0.50	2	10	50	200
2,3,4,7,8-P_5CDF	0.50	2	10	50	200
1,2,3,4,7,8-H_6CDD	0.50	2	10	50	200
1,2,3,6,7,8-H_6CDD	0.50	2	10	50	200
1,2,3,7,8,9-H_6CDD	0.50	2	10	50	200
1,2,3,4,7,8-H_6CDF	0.50	2	10	50	200
1,2,3,6,7,8-H_6CDF	0.50	2	10	50	200
2,3,4,6,7,8-H_6CDF	0.50	2	10	50	200
1,2,3,7,8,9-H_6CDF	0.50	2	10	50	200
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD	0.50	2	10	50	200
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF	0.50	2	10	50	200
1,2,3,4,7,8,9-H_7CDF	0.50	2	10	50	200
OCDD	1	4	20	100	400
OCDF	1	4	20	100	400
Surrogates[c]					
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDD	50	50	50	50	50
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDF	50	50	50	50	50
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDD	50	50	50	50	50
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDF	50	50	50	50	50
$^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-H_6CDD	50	50	50	50	50
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8-H_6CDF	50	50	50	50	50
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD	50	50	50	50	50
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF	50	50	50	50	50
$^{13}C_{12}$-OCDD	100	100	100	100	100
Recovery Standards					
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4-TCDD[d]	50	50	50	50	50
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8,9-H_6CDD[e]	50	50	50	50	50

[a] also used to assess detection limits; [b] used daily to verify calibration and abundance ratios; [c] ^{13}C-OCDF is not used because it may interfere with OCDD analysis; [d] retention time marker and recovery standard for tetra- and penta-homologues; [e] retention time marker and recovery standard for hexa-, hepta- and octa- homologues

Internal standard quantitation is based on the use of Relative Response Factors (RRFs). An RRF is the ratio of analyte response factor to the response factor of the corresponding labelled surrogate. These RRFs remain unchanged over the range of concentration for which MS response is linear. Using these RRFs, along with surrogate responses from the sample run, concentrations of PCDDs/PCDFs can be calculated directly, without the need to calculate surrogate recoveries. Recoveries should nevertheless be calculated separately and reported, as these values serve to indicate the overall quality of the concentration data being reported.

Isomer-specific RRFs are used for quantitation of 2,3,7,8-substituted congeners when isomer-specific analysis is required. For homologues represented by more than one isomer in the calibration standard solutions, the "homologue-average" RRF is used to quantitate all target analytes that are not 2,3,7,8-substituted congeners. If isomer specific analysis is not required, the "homologue-average" RRFs are used exclusively.

(e) From the initial calibration data, RRF values are calculated for each native analyte at each standard concentration level. The Relative Standard Deviation (RSD) of these RRF values for each native analyte must be less than 20%. If this criterion is met, then the calibration data is considered to be linear, and mean RRF values are used for quantitation of subsequent PCDD/PCDF data.

(f) The established calibration must be verified by analyzing a calibration verification standard (LCS3 in Table 4 and HCS3 in Table 5) at least once during every 12-hour period in which samples are being analyzed.

Verification standard results are calculated in the same manner as an actual sample, using the mean RRF values obtained from the initial calibration. The calculated concentration for each native PCDD/PCDF congener must be within 20% of its actual known value. The calculated recovery of each surrogate compound must be within the range of 75 to 125%. Remedial action is required if any native or surrogate compound fails this verification test.

(g) Whenever new calibration standard solutions are prepared, and at least twice a year, the accuracy of the calibration standards should be verified against certified reference materials, e.g., National Institute of Standard and Technology, Reference Material for 2,3,7,8-TCDD concentration (NIST, 1985).

(h) Sample components are identified as PCDD/PCDF only if GC/MS data satisfy the following criteria.

(i) Peak responses for each of the two selected molecular cluster ions must be at least three times the background noise level ($S/N \geq 3$).

(ii) For LRMS, the chlorine isotope ratio for the two molecular cluster ions must be within ± 20% of the correct ratio. For HRMS, the criterion is ±15%.

(iii) Peak maxima for the molecular cluster ions must coincide within two seconds.

(iv) COCl-loss must be indicated when analyte concentration is sufficient for detection (for LRMS only).

(v) For combustion emission and industrial waste samples, monitoring for chlorinated diphenyl ether interference is recommended. Reported sample concentrations of PCDFs must be flagged with an "E" if any peak recorded in the chlorinated diphenyl ether channel maximizes within two seconds of the retention time of an apparent PCDF congener, and response for the ether ion exceeds 5% of the sum of the peak areas for the two monitored furan ions.

(vi) Sample components are identified as 2,3,7,8-substituted congeners if the following applicable criterion is also satisfied.

(1) In the case of a congener for which a labelled analogue is present in the surrogate spiking mixture, all native and surrogate ion peak maxima must be coincident within three seconds.

(2) In the case of a congener for which a labelled analogue is not present in the surrogate spiking mixture, peak maxima for both molecular cluster ions must be coincident with each other within two seconds, and both peaks must be within three seconds of the expected retention time for that congener. Expected retention time is determined on the basis of known relative retention times for these congeners.

(i) For HRMS analysis, the mass spectrometer should be operated in a mass drift correction mode and must be tuned, using PKF (perflurokerosene), to achieve a resolution of at least 10 000 (10% valley definition). Hard copied verification of these measurements (peak shape and peak width) must be available (see Environment Canada, 1992 for calibration procedures).

(j) If the estimation of toxicity equivalents (TEQ) is required, the International Toxicity Equivalency Factors given in Table 6 should be used.

Table 6 International Toxicity Equivalency Factors (I-TEF) for Congeners of Concern

Congener of Concern	I-TEF
2,3,7,8-TCDD	1
1,2,3,7,8-P_5CDD	0.5
1,2,3,4,7,8-H_6CDD	0.1
1,2,3,6,7,8-H_6CDD	0.1
1,2,3,7,8,9-H_6CDD	0.1
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD	0.01
OCDD	0.001
2,3,7,8-TCDF	0.1
2,3,4,7,8-P_5CDF	0.5
1,2,3,7,8-P_5CDF	0.05
1,2,3,4,7,8-H_6CDF	0.1
1,2,3,6,7,8-H_6CDF	0.1
2,3,4,6,7,8-H_6CDF	0.1
1,2,3,7,8,9-H_6CDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF	0.01
1,2,3,4,7,8,9-H_7CDF	0.01
OCDF	0.001

Source: NATO-CCMS, 1988

Section 6

Limit of Detection

(a) The Method Detection Limit (MDL) for PCDD/PCDF analysis is defined as the smallest concentration of analyte in a sample extract that will produce clearly defined peaks with an acceptable chlorine isotope ratio, and with a signal-to-noise ratio equal to three for the molecular cluster ion exhibiting the poorer signal-to-noise ratio. Reported MDL must be corrected for surrogate recovery and is calculated as follows:

$$MDL = \frac{3 \cdot N \cdot A/H \cdot Q_s}{A_s \cdot RRF \cdot S}$$

where:

N = estimated noise level expressed as peak height;

A/H = area/height ratio for the surrogate standard peak;

Q_s = amount of surrogate standard added;

A_s = surrogate peak area;

RRF = relative response factor, as defined in Section 5d;

S = sample weight or volume.

(b) The noise level for each homologue group should be determined from the actual sample chromatograms. Sample chromatograms (or portions thereof) should be "magnified" if necessary so that noise levels can be assessed and measured. An example of noise determination is provided in Figure 2.

(c) If detection of any potential 2,3,7,8-substituted congeners is rejected solely due to an incorrect isotope ratio, reporting requirements are as follows: i) congener presence is reported as NDR, instead of ND, in the concentration column of Figure 3; ii) a concentration value for the congener is calculated in the same manner as if the isotope ratio had been within specification and this value is reported, in brackets, in the Detection Limit columns (but is not included in the corresponding homologue-total value); iii) in Figure 4, the ion(s) used for quantitation are bracketed; and iv) the actual isotope ratio is recorded, in brackets, in the adjacent column.

(d) Recommended Method Detection Limits for various sample matrices are listed in Table 1.

(e) A standard solution at near-detection-limit concentrations (i.e., LCS1 in Table 4 or HCS1 in Table 5) should be analyzed daily to assess and verify instrumental detection limits.

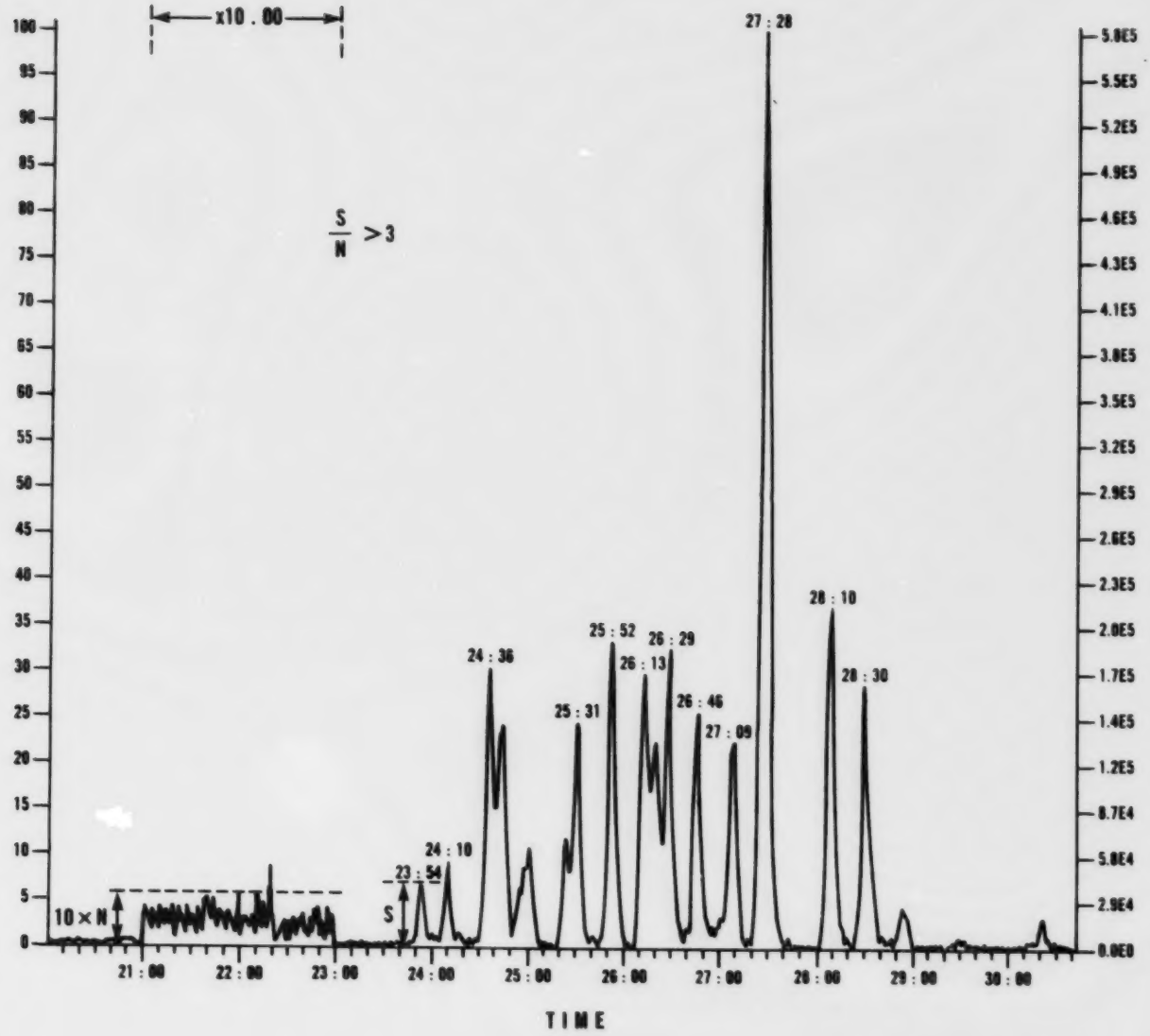


Figure 2 **Noise Determination**

Lab: _____ GC Column & MS: _____
Project: _____ Initial Calibration Date: _____
Sample Matrix & Size: _____ Analysis Date: _____
Sample ID: _____ File: _____
Final volume: _____ Approved by: _____

Congener	Concentration	DL	Maximum TEQ	Homologue	Concentration	DL	NP
2,3,7,8-TCDD				TCDD			
1,2,3,7,8-P_5CDD*				P_5CDD			
1,2,3,4,7,8-H_6CDD*				H_6CDD			
1,2,3,6,7,8-H_6CDD*				H_7CDD			
1,2,3,7,8,9-H_6CDD*				OCDD			
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD							
OCDD				Total PCDD			
2,3,7,8-TCDF*							
1,2,3,7,8-P_5CDF*				TCDF			
2,3,4,7,8-P_5CDF*				P_5CDF			
1,2,3,4,7,8-H_6CDF*				H_6CDF			
1,2,3,6,7,8-H_6CDF*				H_7CDF			
2,3,4,6,7,8-H_6CDF*				OCDF			
1,2,3,7,8,9-H_6CDF*							
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF				Total PCDF			
1,2,3,4,7,8,9-H_7CDF							
OCDF							
Total TEQ							

Surrogate	Amount Added, pg	% Recovery
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDD		
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDD		
$^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-H_6CDD		
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD		
$^{13}C_{12}$-OCDD		
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDF		
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDF		
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8-H_6CDF		
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF		

Note:
(1) Results are corrected for surrogate recovery.
(2) DL = detection limit (concentration/analyte peak).
(3) NP = number of analyte peaks.
(4) * Value represents maximum possible amount as this isomer could coelute with other isomer(s).
(5) ND = not detected; NDR = not detected due to incorrect ratio.
(6) TEQ = toxicity equivalents as 2,3,7,8-TCDD using International Toxicity Equivalency Factors
(7) E = possible chlorinated diphenyl ether interference.

Figure 3 Sample Data Sheet - Part I

Lab: _____ Final Volume: _____

Project: _____ GC Column & MS: _____

Sample Matrix & Size: _____ File: _____

Sample ID: _____ Approved by: _____

Analyte	Ions Monitored	Ion Abundance Ratio	Acceptable Range for Abundance Ratio	Deviation from Expected Retention Time (sec)
2,3,7,8-TCDD				
1,2,3,7,8-P_5CDD				
1,2,3,4,7,8-H_6CDD				
1,2,3,6,7,8-H_6CDD				
1,2,3,7,8,9-H_6CDD				
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD				
OCDD				
2,3,7,8-TCDF				
1,2,3,7,8-P_5CDF				
2,3,4,7,8-P_5CDF				
1,2,3,4,7,8-H_6CDF				
1,2,3,6,7,8-H_6CDF				
2,3,4,6,7,8-H_6CDF				
1,2,3,7,8,9-H_6CDF				
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF				
1,2,3,4,7,8,9-H_7CDF				
OCDF				
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDD				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDD				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-H_6CDD				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD				
$^{13}C_{12}$-OCDD				
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDF				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDF				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8-H_6CDF				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF				

Figure 4 Sample Data Sheet - Part II (for isomer-specific analysis)

Section 7

Data Reporting

(a) Submission of sample results must be accompanied by a good photocopy of the corresponding sample submission/custody form. An example of this form is shown in Figure 5.

(b) For every sample analyzed, information on sample identity, sample size, GC column, MS model, concentration of target analytes, detection limit, number of isomer peaks identified for each homologue, amounts of surrogates added, and surrogate recoveries must be reported as shown in Figure 3.

(c) For isomer-specific analysis, ion abundance ratio and the deviation from expected retention time for each target congener must be reported as shown in Figure 4.

(d) Quality Assurance/Quality Control data that must be submitted with sample results include: results of the most recent method performance tests (Figure 6); multi-point calibration data (Figure 7); calibration verification data (Figure 8); method blank results (Section 4j.); and any replicate or control sample results (Section 4k).

(e) All original sample and supporting QA/QC data must be available for auditing, if required. Documentation that could be subject to audit includes Column Performance (Section 5b) and Window Defining Mixture (Section 5a) chromatograms, control charts to document performance on control samples (if they are analyzed routinely), hard copies of data for standard solutions at near-detection-limit concentrations (Section 6e), hard copies of MS chromatograms for all samples (ion intensity ratios and checkmarks for positive analyte peaks should be recorded on chromatograms).

All data should be saved on disk or tape for at least three years after contract completion. Written consent must be obtained from the client to dispose of any records.

Date: _____ Submitted by: _____

Project: _____ Phone No: _____

Submitted to: _____ Fax No: _____

Storage Conditions During Shipment: _____

Sample ID	Date & Time Collected	Sampling Location	Matrix & Size	Container Type & Size	Analysis Requested & Expected Concentration
Remarks:					

Relinquished by:	Date: / Time:	Received by:	Date: / Time:	Remarks:
Relinquished by:	Date: / Time:	Received by:	Date: / Time:	Remarks:
Relinquished by:	Date: / Time:	Received by:	Date: / Time:	Remarks:
Relinquished by:	Date: / Time:	Received by:	Date: / Time:	Remarks:

Figure 5 Sample Submission/Custody Sheet

Lab: _____ GC Column & MS: _____

Project: _____ Calibration Date: _____

Sample Matrix & Size: _____ Analysis Date: _____

Sample ID: _____ File: _____

Approved by: _____

Analyte	Amount Added pg	% Recovery #1	#2	#3
2,3,7,8-TCDD				
1,2,3,7,8-P_5CDD				
1,2,3,4,7,8-H_6CDD				
1,2,3,6,7,8-H_6CDD				
1,2,3,7,8,9-H_6CDD				
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD				
OCDD				
2,3,7,8-TCDF				
1,2,3,7,8-P_5CDF				
2,3,4,7,8-P_5CDF				
1,2,3,4,7,8-H_6CDF				
1,2,3,6,7,8-H_6CDF				
2,3,4,6,7,8-H_6CDF				
1,2,3,7,8,9-H_6CDF				
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF				
1,2,3,4,7,8,9-H_7CDF				
OCDF				

Surrogate	Amount Added pg	% Recovery #1	#2	#3
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDD				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDD				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-H_6CDD				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD				
$^{13}C_{12}$-OCDD				
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDF				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDF				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8-H_6CDF				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF				

Figure 6 Method Performance Test Data Sheet

Lab: _____ GC Column & MS: _____

Project: _____ File: _____

Calibration Date: _____ Approved by: _____

Analyte	Relative Response Factor (RRF) CS1	CS2	CS3	CS4	CS5	Mean RRF	%RSD
2,3,7,8-TCDD							
1,2,3,7,8-P_5CDD							
1,2,3,4,7,8-H_6CDD							
1,2,3,6,7,8-H_6CDD							
1,2,3,7,8,9-H_6CDD							
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD							
OCDD							
2,3,7,8-TCDF							
1,2,3,7,8-P_5CDF							
2,3,4,7,8-P_5CDF							
1,2,3,4,7,8-H_6CDF							
1,2,3,6,7,8-H_6CDF							
2,3,4,6,7,8-H_6CDF							
1,2,3,7,8,9-H_6CDF							
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF							
1,2,3,4,7,8,9-H_7CDF							
OCDF							

Figure 7 Multi-point Calibration Data Sheet

Lab: _____ GC Column & MS: _____

Project: _____ Verification Date & Time: _____

Calibration Date: _____ File: _____

Standard Name: _____ Approved by: _____

Analyte	Ion Abundance Ratio	Calculated Value pg/µL	Actual Value pg/µL	Calculated Value / Actual Value
2,3,7,8-TCDD				
1,2,3,7,8-P_5CDD				
1,2,3,4,7,8-H_6CDD				
1,2,3,6,7,8-H_6CDD				
1,2,3,7,8,9-H_6CDD				
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD				
OCDD				
2,3,7,8-TCDF				
1,2,3,7,8-P_5CDF				
2,3,4,7,8-P_5CDF				
1,2,3,4,7,8-H_6CDF				
1,2,3,6,7,8-H_6CDF				
2,3,4,6,7,8-H_6CDF				
1,2,3,7,8,9-H_6CDF				
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF				
1,2,3,4,7,8,9-H_7CDF				
OCDF				

		Calculated % Recovery
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDD		
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDD		
$^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-H_6CDD		
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD		
$^{13}C_{12}$-OCDD		
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDF		
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDF		
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8-H_6CDF		
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF		

Figure 8 Calibration Verification Data Sheet

Section 8

Data Evaluation

The following is a summary of the key performance achievements that would support confidence in the reliability of test sample results.

(a) The laboratory has demonstrated acceptable accuracy in analyzing method performance samples (Section 3d), certified standard solutions (Section 5g), and other certified reference materials as they become available.

(b) Duplicate or control sample results are provided, and demonstrate reasonable precision (Section 4k).

(c) All surrogate recoveries are within the acceptable range (Table 2).

(d) Reported method detection limits do not greatly exceed target values (Table 1).

(e) Method blanks have acceptable recoveries, contain non-detected or insignificant levels of analytes, and are free of interferences (Section 4j).

(f) Reported sample and calibration standard results are fully documented (Section 7).

References

Dioxin Quality Assurance Committee (DQAC), "Quality Assurance Protocol for CPPA National Dioxin Characterization of Canadian Bleached Chemical Pulping Operations", (January, 1989).

Environment Canada, "A Method for the Analysis of Polychlorinated Dibenzo-*para*-dioxins (PCDDs), Polychlorinated Dibenzofurans (PCDFs) and Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Samples from Incineration of PCB Waste", Conservation and Protection, Ottawa, Ontario, Report EPS 1/RM/3 (1990).

Environment Canada, "Reference Method for the Determination of Polychlorinated Dibenzo-*para*-dioxins (PCDDs) and Polychlorinated Dibenzofurans (PCDFs) in Pulp and Paper Mill Effluents", Conservation and Protection, Ottawa, Ontario, Report EPS 1/RM/19 (1992).

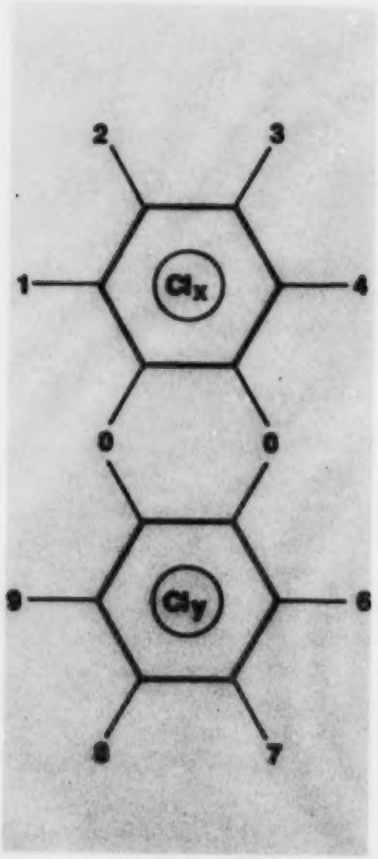
National Institute of Standards and Technology (NIST), "Standard Reference Material 1614, 2,3,7,8-TCDD in Isooctane", U.S. Department of Commerce (1985).

NATO Committee on the Challenges of Modern Society (NATO-CCMS), "International Toxicity Equivalency Factor (I-TEF) Method of Risk Assessment for Complex Mixture of Dioxins and Related Compounds", NATO-CCMS Report No. 176 (1988).

Taylor, J.K., "Quality Assurance of Chemical Measurements", Lewis Publishers, Chelsea, Michigan (1990).

U.S. EPA, "EPA Method 1613: Tetra through Octa-chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS", Revision A, U.S. EPA (April,1990).

Série de la Protection de l'environnement



Exigences internes d'assurance de la qualité pour l'analyse des dioxines dans des échantillons prélevés dans l'environnement

Rapport SPE 1/RM/23
Octobre 1992

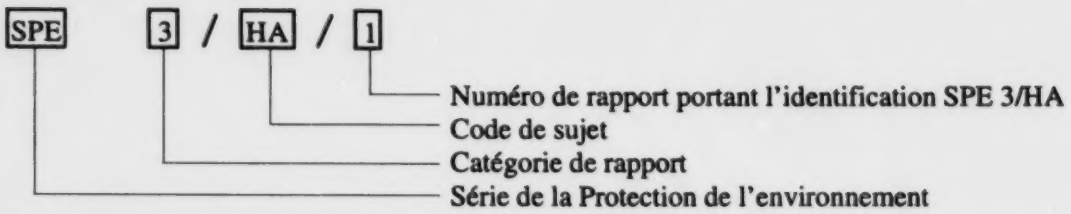
IMPRIMÉ AU CANADA

Canada

Environnement Canada | Environment Canada

SÉRIE DE LA PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

Exemple de numérotation :



Catégories

1 Règlements/Lignes directrices/ Codes de pratiques
2 Évaluation des problèmes et options de contrôle
3 Recherche et développement technologique
4 Revues de la documentation
5 Inventaires, examens et enquêtes
6 Évaluations des impacts sociaux, économiques et environnementaux
7 Surveillance
8 Propositions, analyses et énoncés de principes généraux
9 Guides

Sujets

AG Agriculture
AN Technologie anaérobie
AP Polluants atmosphériques
AT Toxicité aquatique
CC Produits chimiques commerciaux
CE Consommateurs et environnement
CI Industries chimiques
FA Activités fédérales
FP Traitement des aliments
HA Déchets dangereux
IC Chimie inorganique
MA Pollution marine
MM Exploitation minière et traitement des minéraux
NR Régions du Nord et rurales
PF Papier et fibres
PG Production d'électricité
PN Pétrole et gaz naturel
RA Réfrigération et climatisation
RM Méthodes de référence
SF Traitements de surface
SP Déversements de pétrole et de produits chimiques
SRM Méthodes de référence normalisées
TS Systèmes de transport
TX Textiles
UP Pollution urbaine
WP Protection/préservation du bois

Des sujets et des codes additionnels sont ajoutés au besoin. On peut obtenir une liste des publications de la SPE en s'adressant aux Publications de la Protection de l'environnement, Conservation et Protection, Environnement Canada, Ottawa (Ontario) K1A 0H3.

Printed on recycled paper

Imprimé sur du papier recyclé

Exigences internes d'assurance de la qualité pour l'analyse des dioxines dans des échantillons prélevés dans l'environnement

par le

Comité consultatif de l'assurance de la
qualité de l'analyse des dioxines

Rapport SPE 1/RM/23
Octobre 1992

DONNÉES DE CATALOGAGE AVANT PUBLICATION (CANADA)

Comité consultatif de l'assurance de la qualité de l'analyse des dioxines (Canada)

Exigences internes d'assurance de la qualité pour l'analyse des dioxines dans des échantillons prélevés dans l'environnement

(Rapport ; SPE 1/RM/23)
Texte en anglais et en français disposé tête-bêche.
Titre de la p. de t. addit.: Internal quality assurance requirements for the analysis of dioxins in environmental samples.
Comprend des références bibliographiques.
ISBN 0-662-59298-0
N° de cat. MAS En49-24/1-23

1. Dioxines -- Manuels de laboratoires. 2. Polychlorodibenzofurannes -- Manuels de laboratoires. 3. Polychlorodibenzo-p-dioxines -- Manuels de laboratoires. I. Canada. Environnement Canada. II. Titre. III. Titre: Internal quality assurance requirements for the analysis of dioxins in environmental samples. IV. Coll.: Rapport (Canada. Environnement Canada) ; EPS 1/RM/23.

TD196.C5D56 1992 363.7'28 C92-099795-3F

©Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1992
No de catalogue En 49-24/1-23
ISBN 0-662-59298-0
IMPRIMERIE BEAUREGARD LIMITÉE

Commentaires

Pour formuler des commentaires ou obtenir des renseignements sur la teneur du présent rapport, s'adresser à :

Division de la chimie
Direction du développement technologique
Conservation et Protection
Environnement Canada
Centre de technologie environnementale de River Road
Ottawa (Ontario)
K1A 0H3

Pour obtenir d'autres exemplaires du présent rapport, s'adresser à :

Publications de la Protection de l'environnement
Direction du développement technologique
Conservation et Protection
Environnement Canada
Ottawa (Ontario)
K1A 0H3

Avant-propos

*L'exactitude et la comparabilité des données produites dans divers laboratoires ont toujours suscité des préoccupations chez les analystes, les chercheurs et les gestionnaires de programmes environnementaux, tant au gouvernement que dans l'industrie. En 1990, un Comité consultatif d'assurance de la qualité de l'analyse des dioxines a été créé pour examiner cette question. Il est composé de scientifiques et de gestionnaires de programmes scientifiques d'Environnement Canada et d'autres ministères fédéraux qui ont une expérience actuelle et directe de l'assurance de la qualité dans les laboratoires d'analyse ainsi que des méthodes d'analyse des polychlorodibenzo-*para*-dioxines (PCDD) et des polychlorodibenzofuranes (PCDF). L'un des principaux objectifs du Comité était d'élaborer un protocole général d'assurance de la qualité de l'analyse des dioxines à l'appui des programmes fédéraux.*

Dans le présent rapport, on examine les éléments des programmes d'assurance de la qualité en laboratoire qui sont jugés essentiels pour qu'on obtienne des données fiables au sujet des dioxines. On établit aussi des critères de performance pour évaluer la qualité des données. Comme on met l'accent sur les principes et la performance plutôt que sur les détails des modes opératoires, le personnel de laboratoire a la liberté de choisir ses propres méthodes de traitement des échantillons, et le besoin d'élaborer des méthodes de référence pour chacune des matrices environnementales est réduit, sinon éliminé.

REMARQUE : Toute mention d'une marque déposée ou d'un produit commercial ne constitue nullement une recommandation de la part d'Environnement Canada.

Table des matières

Avant-propos v
Liste des tableaux viii
Liste des figures ix
Glossaire xi
Remerciements xv

Section 1
Introduction 1

Section 2
Manipulation et conservation des échantillons 2
2.1 Récipients et volume des échantillons 2
2.2 Expédition 2
2.3 Réception 3

Section 3
Essais de performance de la méthode 4

Section 4
Préparation et traitement des échantillons 5

Section 5
Chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM) - Étalonnage et dosage 8

Section 6
Limite de détection 16

Section 7
Communication des données 20

Section 8
Évaluation des données 25

Références 26

Liste des tableaux

1 Recommandations quant à la taille de l'échantillon, à son volume final et aux limites de détection possibles pour diverses matrices 6

2 Critères proposés pour le dopage avec des étalons d'analogues et la récupération des analogues 7

3 Ordre d'élution d'un mélange de PCDD et de PCDF servant à la définition des fenêtres dans le cas d'une colonne DB-5 de 60 m 8

4 Composition des solutions d'étalonnage de PCDD et de PCDF pour la SMFR 11

5 Composition des solutions d'étalonnage de PCDD et de PCDF pour la SMHR 12

6 Facteurs d'équivalence de toxicité internationaux (FET-I) pour les congénères d'intérêt particulier 15

Liste des figures

1 Résolution chromatographique acceptable dans le cas de la 2,3,7,8-TCDD et du 2,3,7,8-TCDF 10

2 Détermination du bruit 17

3 Données sur l'échantillon - Partie I 18

4 Données sur l'échantillon - Partie II (pour l'analyse spécifique des isomères) 19

5 Données sur la provenance et la conservation de l'échantillon 21

6 Données de l'essai de performance de la méthode . . . 22

7 Données d'étalonnage 23

8 Données de vérification de l'étalonnage 24

Glossaire

Analogues - Composés dont la composition et les propriétés chimiques sont presque identiques à celles des composés à doser, mais qu'on peut distinguer de ceux-ci par un moyen quelconque de détection (p. ex., spectrométrie de masse). Des congénères de dioxines et de furanes marqués avec un radio-isotope sont utilisés comme analogues des composés naturels correspondants. L'utilisation de composés analogues comme étalons internes permet de corriger les concentrations des composés à doser afin de tenir compte de toute perte de ceux-ci se produisant au cours du traitement des échantillons.

Assurance de la qualité (AQ) - Ensemble d'activités visant à assurer au producteur ou à l'utilisateur d'un produit que celui-ci respecte des normes de qualité établies. Les activités comportent deux volets distincts, bien que connexes : le contrôle de la qualité et l'évaluation de la qualité (Taylor, 1990).

Blanc - Échantillon à analyser dont la composition est connue par la personne qui le soumet, mais non par l'analyste. On se sert d'un blanc pour évaluer la performance d'une méthode de mesure (Taylor, 1990).

Blanc de méthode - Matrice (p. ex., filtre, solvant, eau) dopée avec des analogues et soumise à l'essai de la même façon que les échantillons à analyser.

Coefficient de réponse - Quotient de la réponse unitaire d'un composé à doser (réponse de l'instrument par unité de poids) par la réponse unitaire de son analogue marqué. Le coefficient de réponse demeure constant sur toute la plage de concentrations où la réponse de l'instrument est linéaire.

Congénère - Corps appartenant à une famille de composés qui ne diffèrent entre eux que par le nombre et la position d'atomes ou de groupes d'atomes substituants communs sur le composé initial. Il existe 75 congénères de PCDD et 135 de PCDF.

Congénère chloré aux positions 2, 3, 7 et 8 - Congénère de dioxine ou de furane comportant au minimum quatre substituants chlorés aux positions 2, 3, 7 et 8 sur le composé initial. Il existe sept congénères de PCDD chlorés aux

positions 2, 3, 7 et 8 et dix congénères de PCDF chlorés aux positions 2, 3, 7 et 8.

Contrôle de la qualité (CQ) - Ensemble d'activités visant à contrôler la qualité d'un produit de manière à ce que celui-ci réponde aux besoins des utilisateurs (Taylor, 1990).

Dosage d'étalons internes - Méthode de dosage qui permet, en un seul calcul, de corriger les concentrations des composés à doser pour tenir compte des pertes au cours du traitement ainsi que des variations normales de la performance des analystes et des instruments. Pour avoir recours à cette méthode, il faut doper les échantillons avec des quantités connues de composés analogues (c.-à-d. d'étalons internes) avant le traitement, et on doit calculer un coefficient de réponse pour chaque composé à doser.

Échantillon de vérification de la propreté de la verrerie - Combinaison des solvants de rinçage final des divers articles de verrerie devant servir au traitement d'un lot d'échantillons. Il faut analyser cet échantillon avant de commencer le dosage.

Échantillon témoin - Substance de référence de composition connue qu'on analyse en même temps que des échantillons afin d'évaluer l'exactitude ou la précision d'une méthode de mesure (Taylor, 1990).

Étalon de vérification de l'étalonnage - Solution d'étalonnage de concentration intermédiaire (p. ex., SE3) servant à déterminer si l'étalonnage initial est encore valable.

Étalons de récupération - Composés ajoutés à des extraits d'échantillons immédiatement avant l'analyse instrumentale pour permettre le calcul des taux de récupération des analogues (étalons internes). Les deux composés marqués servant d'étalons de récupération au cours de l'analyse des PCDD et PCDF servent également de repères pour l'identification de congénères particuliers d'après leur temps de rétention relatif.

Exactitude - Degré de concordance d'une valeur mesurée avec la valeur réelle ou prévue (Taylor, 1990).

Isomère - Corps appartenant à un groupe de composés qui ne diffèrent entre eux que par la position d'un nombre précis d'atomes ou de groupes d'atomes substituants communs sur

le composé initial. Par exemple, il existe 22 isomères possibles de TCDD.

Limite de détection de la méthode - Concentration ou quantité la plus faible d'un composé à doser, dans l'échantillon, qui produit une réponse des instruments conforme à tous les critères de détection et d'identification de ce composé quand l'échantillon est traité et analysé selon les exigences d'une méthode d'essai particulière. Les valeurs obtenues rendent compte de l'effet combiné des variables liées à l'échantillon et des variables liées à la méthode.

Limite de détection des instruments - Concentration ou quantité la plus faible d'un composé à doser, dans une solution ne contenant que ce composé, qui produit une réponse des instruments conforme à tous les critères de détection et d'identification de ce composé.

Mélange de contrôle de la performance de la colonne - Solution dont les éléments permettent d'évaluer la performance d'une colonne particulière d'un chromatographe en phase gazeuse, telle que déterminée par une de ses caractéristiques d'une importance cruciale pour la qualité des résultats. On se sert d'une telle solution pour évaluer le degré de résolution chromatographique de la 2,3,7,8-TCDD et du 2,3,7,8-TCDF par rapport à leurs isomères voisins.

Mélange de définition des fenêtres - Solution contenant les congénères élués en premier et en dernier pour chaque série homologue de composés à doser sur une colonne particulière d'un chromatographe en phase gazeuse.

Précision - Degré de concordance entre des mesures répétées dans des conditions particulières. La précision s'exprime généralement sous la forme d'un écart-type ou d'un écart-type relatif.

Série homologue - Sous-groupe de congénères composé de corps isomères. Par exemple, la 1,2,3,4-TCDD et la 2,3,7,8-TCDD appartiennent à la série homologue des TCDD, tandis que la 1,2,3,7,8-P_5CDD appartient à la série des P_5CDD.

Solutions d'étalonnage - Ensemble de solutions contenant des quantités connues de PCDD et de PCDF naturels et marqués au carbone 13. Ces solutions servent à déterminer le rapport entre les concentrations de PCDD et de PCDF et la réponse du spectromètre de masse dans la plage prévue de concentrations de l'échantillon.

Substance de référence homologuée - Substance de référence stable, homogène et bien caractérisée dont la valeur d'au moins un des paramètres a été vérifiée par des analyses répétées effectuées par plusieurs analystes, au moyen de techniques différentes, dans au moins un laboratoire qualifié offrant une précision et une exactitude connues. Cette substance sert à évaluer l'exactitude d'une méthode de mesure.

Remerciements

Plusieurs versions préliminaires du présent rapport ont été examinées par les membres suivants du Comité consultatif de l'assurance de la qualité de l'analyse des dioxines (CCAQAD) : A.S.Y. Chau (président, Environnement Canada, Institut national de recherche sur les eaux), D.B. Sergeant (Pêches et Océans Canada, Laboratoire des Grands Lacs pour les pêches et les sciences aquatiques), et M.A. Forbes (Environnement Canada, Laboratoire national de la qualité des eaux).

Des commentaires et des suggestions fort utiles ont aussi été formulés par des membres du Comité des gestionnaires de laboratoires de Conservation et Protection et par les scientifiques suivants de laboratoires gouvernementaux et commerciaux : R. Turle et ses collègues (Service canadien de la faune), P. Kluckner (Protection de l'environnement, région du Pacifique et du Yukon, Environnement Canada), D.T. Williams, B. Lau et J.J. Ryan (Santé et Bien-être social Canada), M.G. Foster et ses collègues (Zenon Environmental Laboratories), B.G. Chittim (Wellington Environmental Consultants Inc.), R. Smythe (Walker Laboratories), D.A. Sutherland (Canviro Analytical Laboratories Ltd.), C. Chan (Mann Testing Laboratories Ltd.), et D.H. Schellenberg (Conseil de la recherche et de la productivité).

Le présent rapport a été préparé à l'intention du CCAQAD par les membres suivants du personnel de la Direction du développement technologique du Centre de technologie environnementale de River Road : C. Chiu, R. Halman et G. Poole.

Section 1

Introduction

On sait à présent que les polychlorodibenzo-*para*-dioxines (PCDD) et les polychlorodibenzofuranes (PCDF) sont des contaminants très répandus dans l'environnement. On les décèle dans des matrices aussi diverses que des échantillons d'effluents industriels, de sols, de sédiments, d'eaux, de cendres, de tissus et d'air ambiant. Les limites de détection signalées pour ces substances toxiques se trouvent généralement dans la plage inférieure des parties par 10^{12} à 10^{15}. À l'évidence, les résultats d'analyse correspondant à de telles concentrations ultra-traces doivent être d'une qualité que l'on peut définir et contrôler.

Le présent rapport vise à favoriser la production de données de qualité uniformément élevée sur les PCDD et les PCDF, par les moyens suivants :

a) définir les éléments essentiels d'un programme d'assurance de la qualité (AQ) que tous les laboratoires produisant des données sur les PCDD et les PCDF à l'appui des programmes du gouvernement fédéral devront mettre en application à titre de strict minimum;

b) établir des critères pouvant servir tant aux analystes en laboratoire qu'aux gestionnaires de programmes pour évaluer les données produites;

c) déterminer les documents qui seront nécessaires à l'évaluation préalable de la qualité des données en ce qui concerne l'AQ et les critères de performance.

L'application de ces lignes directrices internes constitue un élément essentiel d'un programme complet d'assurance de la qualité. Dans le présent rapport, on présume que la performance des laboratoires a été jugée satisfaisante au cours d'études interlaboratoires appropriées visant à l'évaluer.

Le présent rapport s'applique à l'analyse d'échantillons au moyen de la chromatographie gazeuse à haute résolution sur colonne capillaire, couplée soit à la spectrométrie de masse à faible résolution (SMFR), soit à la spectrométrie de masse à haute résolution (SMHR).

Les méthodes d'analyse et la marche à suivre en matière d'AQ-CQ pour les diverses matrices sont décrites, de façon détaillée, dans des publications figurant dans les références du présent rapport (DQAC, 1989; Environnement Canada, 1992; Environnement Canada, 1989; U.S. EPA, 1990).

Section 2

Manipulation et conservation des échantillons

2.1 Récipients et taille des échantillons

Bouteilles d'échantillonnage. Les bouteilles d'échantillonnage devraient être en verre ambré et se fermer à l'aide d'un bouchon garni de téflon. On devrait s'assurer que les bouteilles lavées ne sont pas contaminées avant de s'en servir. (Des bouteilles d'échantillonnage prélavées et certifiées pour l'analyse des dioxines sont aussi disponibles dans le commerce. Toutefois, l'utilisateur devrait vérifier que le niveau de propreté certifié est compatible avec la limite de détection prévue.)

Échantillons solides. Les échantillons solides devraient être prélevés dans des bouteilles à large ouverture. Il faudrait prendre soin d'éliminer le plus d'eau possible. Les organismes comme les poissons, les bivalves, etc., devraient être enveloppés dans du papier d'aluminium nettoyé, puis congelés.

Échantillons liquides. Les échantillons liquides devraient être prélevés dans des bouteilles à col étroit. Il faudrait marquer clairement le niveau du liquide dans la bouteille immédiatement après le prélèvement, pour qu'on puisse évaluer les pertes possibles de liquide pendant le transport.

Qu'il s'agisse de solides ou de liquides, on devrait recueillir des échantillons de taille suffisante pour permettre une reprise de l'analyse, si les circonstances l'exigent.

2.2 Expédition

a) Il faut identifier clairement chaque échantillon et bien y fixer une étiquette.

b) Les échantillons (sauf ceux de tissus) doivent être conservés à une température de 1 à 5 °C, à l'obscurité, depuis le moment du prélèvement jusqu'à leur extraction. Les échantillons de tissus devraient être congelés pendant le transport.

c) Les échantillons devraient être expédiés au laboratoire sans délai inutile, et le personnel du laboratoire devrait être informé du numéro du bordereau d'expédition et du moment prévu d'arrivée des échantillons.

d) Chaque échantillon devrait être accompagné d'un formulaire de données sur sa provenance et sa conservation. Au minimum, ce formulaire devrait fournir les renseignements suivants : identification du projet; nom, signature et numéros de téléphone et de télécopieur de la personne ayant recueilli l'échantillon; numéro de l'échantillon; description ou matrice de l'échantillon; date, heure et lieu du prélèvement; exigences d'analyse et concentration prévue; nom du destinataire prévu; conditions de conservation pendant le transport; date et heure de réception; et signature du destinataire (*cf.* figure 5 pour un exemple de ce formulaire).

2.3 Réception

a) Il faudrait vérifier et consigner immédiatement tous les renseignements pertinents sur le formulaire, dès la réception de l'échantillon. Le registre de conservation (*cf.* figure 5) doit être mis à jour à ce moment. Tout problème (p. ex., formulaires ou échantillons manquants, échantillons mal étiquetés, récipients ou échantillons endommagés) devrait être consigné et signalé au client sur-le-champ.

b) Il faudrait identifier immédiatement chaque échantillon au moyen d'une étiquette portant un code unique attribué par le laboratoire, avec un renvoi au code d'identification du lieu de prélèvement. Ce nouveau code et une brève description de l'échantillon devraient être consignés dans le registre des échantillons du laboratoire (journal ou fichier informatique).

c) Les échantillons (sauf ceux de tissus) et les extraits d'échantillons devraient être conservés dans un réfrigérateur à une température de 1 à 5 °C. Les échantillons de tissus devraient être stockés dans un congélateur à -20 °C.

Section 3

Essais de performance de la méthode

a) Avant d'analyser les échantillons, le personnel du laboratoire doit mener des essais de performance de la méthode, conformément au protocole présenté dans la présente section, pour prouver qu'il est en mesure d'obtenir des taux acceptables de récupération des PCDD et des PCDF naturels et analogues. Les résultats de ces essais doivent être consignés, accessibles à des fins d'examen et récents (datant d'au plus trois mois avant le début du traitement des échantillons).

On devrait préparer, extraire et épurer, en suivant le mode opératoire normal, trois blancs de matrice dopés avec des quantités connues de congénères naturels et marqués. On trouvera de plus amples détails sur les congénères marqués et les quantités à ajouter pour les analyses par SMFR et par SMHR au point *i*) de la section 4. La solution de dopage des congénères naturels devrait contenir chacun des 17 congénères de dioxines et de furanes chlorés aux positions 2, 3, 7 et 8. On devrait choisir les quantités de congénères naturels à ajouter de façon à obtenir des concentrations égales à celles de la solution d'étalonnage SE3 appropriée (SMFR ou SMHR) ou des valeurs voisines (*cf.* section 5).

b) L'échantillon servant à l'essai de performance (p. ex., filtre, XAD, eau, sol, cendre) devrait être d'une taille et d'une nature semblables à celles des échantillons à analyser et devrait être exempt de composés à doser ou n'en contenir que des concentrations traces connues qui n'influeront pas de façon significative sur l'exactitude des données concernant la récupération des congénères naturels présents dans la solution de dopage.

c) Pour chacun des trois essais, le taux de récupération de chacun des analogues doit être compris entre 40 et 120 %.

d) Pour chacun des trois essais, le taux de récupération de chacun des congénères naturels de PCDD et de PCDF (après correction pour tenir compte de la récupération des analogues) doit représenter de 80 à 120 % de la quantité ajoutée (autrement dit, l'exactitude doit être de ± 20 %).

e) Aucun échantillon ne devrait être traité avant que les essais de performance de la méthode ne donnent des résultats acceptables. Ces essais doivent être repris chaque fois que les procédés d'extraction ou d'épuration sont modifiés, chaque fois qu'un réactif portant un numéro de lot différent est utilisé, et dès que les derniers essais de performance remontent à plus de trois mois.

Section 4

Préparation et traitement des échantillons

a) Toute la verrerie devrait être lavée à fond avec un détergent de qualité «laboratoire» et des solvants très purs. Il est recommandé d'analyser ensuite un échantillon des liquides de rinçage combinés (hexane et dichlorométhane) pour y doser les PCDD et les PCDF et pour déceler toute interférence possible.

b) On devrait s'assurer que tous les solvants et les réactifs sont exempts de toute contamination pouvant causer de l'interférence pendant l'analyse des composés visés.

c) Il faudrait homogénéiser les échantillons solides afin de s'assurer que toute aliquote utilisée pour l'analyse est bien représentative. Il est déconseillé de diviser les échantillons aqueux.

d) La taille de l'échantillon est fonction de la méthode d'analyse employée et, dans une certaine mesure, des limites de détection souhaitées. On trouvera au tableau 1 des recommandations quant à la taille de l'échantillon, à son volume final et aux limites de détection possibles pour diverses matrices.

e) Le personnel du laboratoire peut choisir les méthodes d'extraction et d'épuration qu'il emploiera pour les diverses matrices. Il doit toutefois démontrer que ces méthodes peuvent lui permettre d'obtenir des résultats acceptables en ce qui concerne l'exactitude et le taux de récupération des analogues (*cf.* section 3).

f) Si les circonstances le permettent, on devrait traiter ensemble les échantillons dans lesquels on s'attend à obtenir des concentrations semblables de composés à doser, pour réduire les risques d'intercontamination.

g) On devrait consigner les observations pertinentes faites au cours du traitement des échantillons et s'assurer qu'on peut y avoir accès si une vérification s'impose.

h) Il faut conserver les parties inutilisées des échantillons et de leurs extraits dans un réfrigérateur ou, s'il s'agit d'échantillons de tissus, dans un congélateur (*cf.* sous-section 2.3, point *c*)), au cas où il faudrait reprendre l'analyse. Les échantillons et les extraits ne doivent pas être éliminés sans l'autorisation du client.

i) Avant le traitement, chaque échantillon doit être dopé avec des quantités connues d'analogues de dioxines et de furanes marqués au carbone 13 (*cf.* tableau 2). Les taux de récupération des analogues marqués reflètent les pertes de composés à doser pendant le traitement de l'échantillon.

Chaque fois que le taux de récupération d'un analogue n'est pas compris dans la plage prévue au

tableau 2, il faudrait, si on le peut, traiter et analyser de nouveau l'échantillon. Les plages indiquées au tableau 2 ont été établies d'après les résultats obtenus au cours d'essais par plusieurs laboratoires gouvernementaux et commerciaux.

Même si, pour chaque analogue en particulier, des taux de récupération aussi faibles que 30 ou 40 % sont jugés acceptables, des taux constamment faibles ou fortement variables peuvent révéler un contrôle inadéquat d'un ou plusieurs des procédés de traitement des

Tableau 1 Recommandations quant à la taille de l'échantillon, à son volume final et aux limites de détection possibles pour diverses matrices

	Tissus	Sédiment, sol, boue, cendre	Effluent d'usine de pâte à papier	Pâte à papier	Eau potable	Huile	Air ambiant
Taille de l'échantillon	10 g (humide)	5 g (sec)	1 L	12 g (sec)	12 L	1 g	1 000 m^3
Volume final (µL)	20	20	20	20	20	20	20
Limite de détection	SMFR (SMHR) pg/g	SMFR (SMHR) pg/g	SMFR (SMHR) pg/L	SMFR (SMHR) pg/g	SMFR (SMHR) pg/L	SMFR (SMHR) pg/g	SMFR (SMHR) pg/m^3
T_4CDD/F	2 (0,5)	12 (1)	60 (5)	5 (0,4)	5 (0,4)	60 (5)	0,06 (0,005)
P_5CDD/F	5 (1)	24 (2)	120 (10)	10 (0,8)	10 (0,8)	120 (10)	0,12 (0,01)
H_6CDD/F	10 (1)	24 (2)	120 (10)	10 (0,8)	10 (0,8)	120 (10)	0,12 (0,01)
H_7CDD/F	15 (1,5)	36 (3)	180 (15)	15 (1,2)	15 (1,2)	180 (15)	0,18 (0,015)
OCDD/F	20 (2,0)	48 (4)	240 (20)	20 (1,6)	20 (1,6)	240 (20)	0,24 (0,02)

Mars 1992

REMARQUE : Ces limites de détection de la méthode supposent des pertes minimales au cours du traitement (taux de récupération élevé) et l'obtention d'un extrait final exempt de tout niveau significatif d'interférence de fond.

échantillons, ou encore des instruments de CG-SM. Dans de tels cas, toute enquête devrait commencer par la reprise des essais de performance de la méthode (*cf.* section 3), et toutes les étapes de l'enquête devraient être consignées.

j) En même temps que chaque lot composé d'au plus dix échantillons, on devrait traiter un blanc de méthode, composé d'un blanc de matrice (p. ex., eau de qualité «réactif», filtre, solvants) dopé avec des analogues, pour s'assurer qu'il n'y a pas d'intercontamination par les PCDD et les PCDF et que les échantillons sont exempts de contaminants qui pourraient faire obstacle au dosage de ces composés.

k) Afin d'évaluer la reproductibilité des dosages, on devrait traiter et analyser en double un échantillon sur chaque lot de dix. Le personnel chargé de l'AQ-CQ devrait, si cela est possible, fournir cet échantillon à l'insu. L'analyse de doubles peut être remplacée ou complétée par l'analyse d'un échantillon témoin (substance de référence certifiée ou non, dont la teneur en PCDD et en PCDF est bien caractérisée). On peut ainsi évaluer, de façon continue, la précision des analyses. Les échantillons témoins devraient aussi, dans la mesure du possible, être fournis à l'insu par le personnel chargé de l'AQ-CQ.

Tableau 2 Critères proposés pour le dopage avec des étalons d'analogues et la récupération des analogues

Étalon d'analogues	Quantité ajoutée (ng/échantillon)		Récupération acceptable (%)	
	SMFR	SMHR	Tissus	Toutes les autres matrices
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDD	2	1	40 à 120	30 à 130
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDF	2	1	40 à 120	30 à 130
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDD	4	1	40 à 120	30 à 130
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDF*	0	1	40 à 120	30 à 130
$^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-H_6CDD	4	1	40 à 120	30 à 130
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8-H_6CDF*	0	1	40 à 120	30 à 130
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD	4	1	40 à 120	30 à 130
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF*	0	1	40 à 120	30 à 130
$^{13}C_{12}$-OCDD	8	2	40 à 120	30 à 130

* Optionnel mais souhaitable

Section 5

Chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM) - Étalonnage et dosage

a) Afin de déterminer les paramètres optimaux du chromatographe en phase gazeuse et les fenêtres appropriées de temps de rétention pour le dosage des PCDD et des PCDF en mode de détection séquencée d'ions spécifiques, on devrait analyser un mélange de définition des fenêtres contenant les congénères élués en premier et en dernier pour chaque série homologue.

Ce mélange devrait être analysé à intervalles réguliers pour permettre une vérification courante de la définition des fenêtres, et il doit être analysé après tout changement intentionnel des paramètres du chromatographe en phase gazeuse et chaque fois que l'on doit débrancher la colonne du chromatographe à la suite d'un problème.

Comme on peut le constater au tableau 3, l'ordre suivant lequel se fait l'élution

Tableau 3 Ordre d'élution d'un mélange de PCDD et de PCDF servant à la définition des fenêtres dans le cas d'une colonne DB-5 de 60 m

Série homologue	Isomère élué en premier	Isomère élué en dernier	Fenêtre de temps de rétention* (min)
TCDD	1,3,6,8-	1,2,8,9-	25,0 - 29,7
TCDF	1,3,6,8-	1,2,8,9-	23,4 - 29,7
P_5CDD	1,2,4,6,8/ 1,2,4,7,9-	1,2,3,8,9-	31,5 - 34,0
P_5CDF	1,2,4,6,8/ 1,3,4,6,8-	1,2,3,8,9-	30,0 - 34,2
H_6CDD	1,2,4,6,7,9/ 1,2,4,6,8,9-	1,2,3,4,6,7-	35,6 - 37,3
H_6CDF	1,2,3,4,6,8-	1,2,3,4,8,9-	35,1 - 37,8
H_7CDD	1,2,3,4,6,7,9-	1,2,3,4,6,7,8-	39,9 - 40,7
H_7CDF	1,2,3,4,6,7,8-	1,2,3,4,7,8,9-	39,5 - 41,3
OCDD			47,0
OCDF			47,3

* Ces valeurs sont fournies à titre indicatif seulement.

sur une colonne DB-5 de 60 m (polyméthyl[5 % phényl]silicone) est tel que l'on peut définir, sans aucun chevauchement, cinq fenêtres de rétention correspondant aux cinq degrés de chloration (de 4 à 8 atomes de chlore).

b) Pour le dosage de la 2,3,7,8-TCDD et du 2,3,7,8-TCDF, on devrait confirmer chaque jour que la résolution chromatographique est acceptable en analysant un mélange de contrôle de la performance de la colonne renfermant, en concentrations égales, le composé à doser et ses isomères voisins. On recommande que ces isomères soient inclus dans le mélange de définition des fenêtres.

La hauteur de la vallée entre le pic de la 2,3,7,8-TCDD et celui de son isomère le plus proche devrait être inférieure ou égale à 25 % de la hauteur du pic de la 2,3,7,8-TCDD. Pour le 2,3,7,8-TCDF, le critère correspondant est un maximum de 30 %. Ces critères doivent être respectés en tout temps lorsqu'on effectue des analyses pour déterminer si les règlements sont observés. Dans toute autre circonstance, il faut signaler, en regard des résultats obtenus pour l'un ou l'autre de ces congénères, les cas où le critère correspondant n'a pas été respecté.

La résolution chromatographique acceptable pour la 2,3,7,8-TCDD et le 2,3,7,8-TCDF est présentée à la figure 1.

c) On devrait établir la plage d'étalonnage linéaire de chaque composé à doser en effectuant une série d'essais sur des étalons avant d'analyser les échantillons proprement dits.

Les solutions d'étalonnage devraient comprendre : i) chacun des 17 congénères de PCDD et PCDF chlorés aux positions 2, 3, 7 et 8; ii) l'ensemble des congénères marqués ajoutés aux échantillons avant leur traitement; et iii) les congénères marqués ajoutés aux extraits juste avant l'analyse par CG-SM.

Ces derniers congénères, $^{13}C_{12}$-1,2,3,4-TCDD et $^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8,9-H_6CDD, sont utilisés pour calculer les taux de récupération des analogues. En plus de servir d'étalons de récupération, ils constituent des congénères de référence permettant d'identifier les pics des divers congénères d'après leur temps de rétention relatif.

Les compositions et les concentrations recommandées des solutions d'étalonnage sont données au tableau 4 (pour la spectrométrie de masse à faible résolution) et au tableau 5 (pour la spectrométrie de masse à haute résolution).

d) Pour le dosage des PCDD et des PCDF, on recommande l'utilisation d'une méthode d'étalonnage interne, qui repose sur la linéarité de la réponse du spectromètre au cours des intervalles entre les étalonnages. Cette méthode est facile à intégrer à un programme automatique de traitement de données.

Le dosage par étalonnage interne est fondé sur l'emploi d'un coefficient de réponse (K). Il s'agit du rapport entre la réponse unitaire du composé à doser et celle de l'analogue marqué

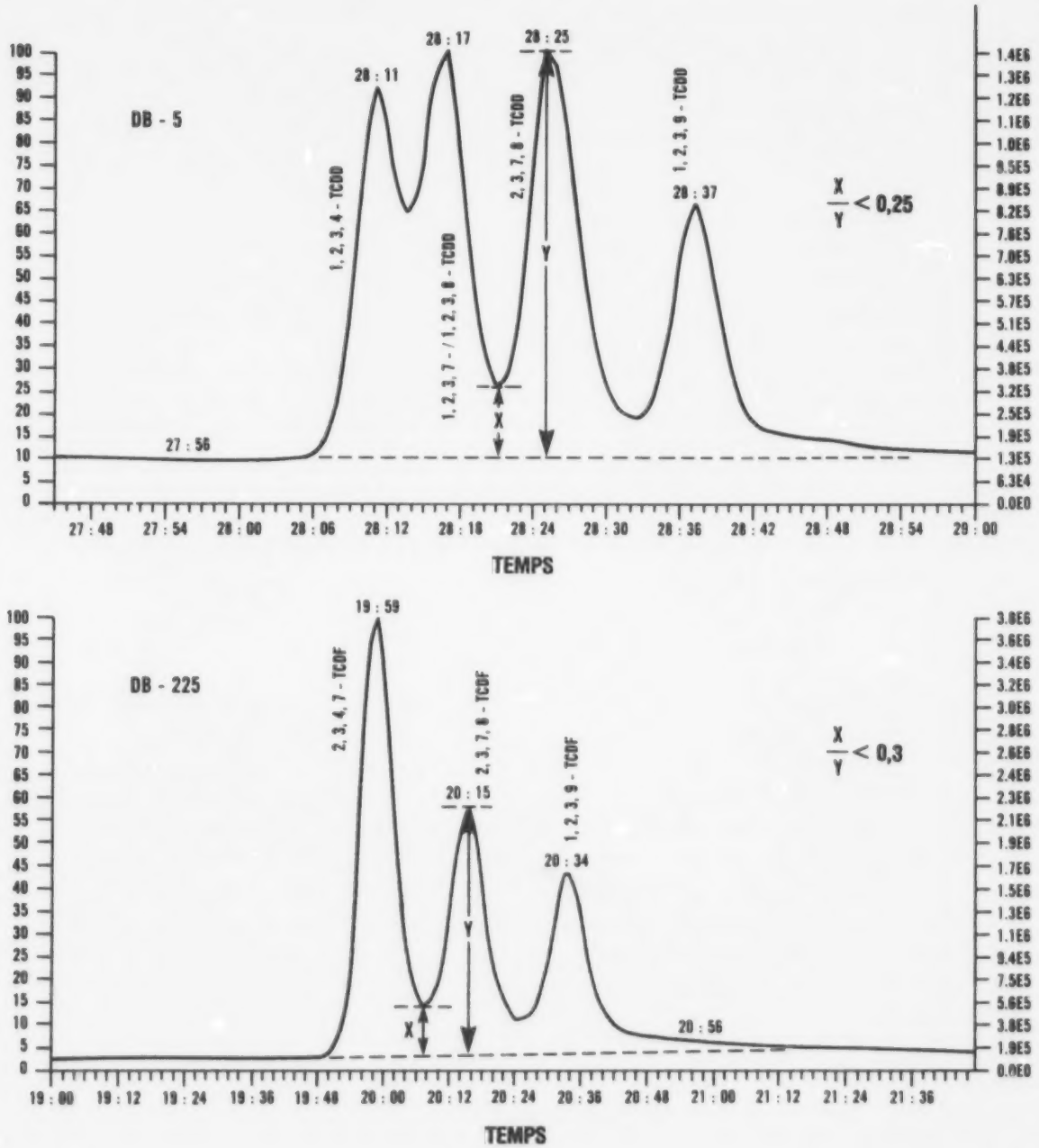


Figure 1 **Résolution chromatographique acceptable dans le cas de la 2,3,7,8-TCDD et du 2,3,7,8-TCDF**

Tableau 4 Composition des solutions d'étalonnage de PCDD et de PCDF pour la SMFR

Étalons de PCDD et de PCDF	pg/µL				
	SE1[a]	SE2	SE3[b]	SE4	SE5
Étalons naturels					
2,3,7,8-TCDD	5	20	50	100	250
2,3,7,8-TCDF	5	20	50	100	250
1,2,3,7,8-P_5CDD	10	40	100	200	500
1,2,3,7,8,-P_5CDF	10	40	100	200	500
2,3,4,7,8-P_5CDF	10	40	100	200	500
1,2,3,4,7,8-H_6CDD	10	40	100	200	500
1,2,3,6,7,8-H_6CDD	10	40	100	200	500
1,2,3,7,8,9-H_6CDD	10	40	100	200	500
1,2,3,4,7,8-H_6CDF	10	40	100	200	500
1,2,3,6,7,8-H_6CDF	10	40	100	200	500
2,3,4,6,7,8-H_6CDF	10	40	100	200	500
1,2,3,7,8,9-H_6CDF	10	40	100	200	500
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD	10	40	100	200	500
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF	10	40	100	200	500
1,2,3,4,7,8,9-H_7CDF	10	40	100	200	500
OCDD	20	80	200	400	1 000
OCDF	20	80	200	400	1 000
Analogues[c]					
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDD	100	100	100	100	100
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDF	100	100	100	100	100
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDD	200	200	200	200	200
$^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-H_6CDD	200	200	200	200	200
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD	200	200	200	200	200
$^{13}C_{12}$-OCDD	400	400	400	400	400
Étalons de récupération					
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4-TCDD[d]	100	100	100	100	100
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8,9-H_6CDD[e]	100	100	100	100	100

[a] Sert aussi à déterminer les limites de détection. [b] Sert, chaque jour, à la vérification de l'étalonnage et des rapports de teneurs. [c] Les congénères des séries homologues penta-, hexa-, hepta- et octa-CDF marqués au carbone 13 ne sont pas utilisés parce qu'ils peuvent créer de l'interférence au cours de l'analyse des PCDD. [d] Indicateur du temps de rétention et étalon de récupération pour les séries homologues tétra- et penta-. [e] Indicateur du temps de rétention et étalon de récupération pour les séries homologues hexa-, hepta- et octa-.

Tableau 5 Composition des solutions d'étalonnage de PCDD et de PCDF pour la SMHR

Étalons de PCDD et de PCDF	pg/µL				
	SE1[a]	SE2	SE3[b]	SE4	SE5
Étalons naturels					
2,3,7,8-TCDD	0,25	1	5	25	100
2,3,7,8-TCDF	0,25	1	5	25	100
1,2,3,7,8-P_5CDD	0,50	2	10	50	200
1,2,3,7,8-P_5CDF	0,50	2	10	50	200
2,3,4,7,8-P_5CDF	0,50	2	10	50	200
1,2,3,4,7,8-H_6CDD	0,50	2	10	50	200
1,2,3,6,7,8-H_6CDD	0,50	2	10	50	200
1,2,3,7,8,9-H_6CDD	0,50	2	10	50	200
1,2,3,4,7,8-H_6CDF	0,50	2	10	50	200
1,2,3,6,7,8-H_6CDF	0,50	2	10	50	200
2,3,4,6,7,8-H_6CDF	0,50	2	10	50	200
1,2,3,7,8,9-H_6CDF	0,50	2	10	50	200
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD	0,50	2	10	50	200
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF	0,50	2	10	50	200
1,2,3,4,7,8,9-H_7CDF	0,50	2	10	50	200
OCDD	1	4	20	100	400
OCDF	1	4	20	100	400
Analogues[c]					
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDD	50	50	50	50	50
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDF	50	50	50	50	50
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDD	50	50	50	50	50
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDF	50	50	50	50	50
$^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-H_6CDD	50	50	50	50	50
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8-H_6CDF	50	50	50	50	50
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD	50	50	50	50	50
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF	50	50	50	50	50
$^{13}C_{12}$-OCDD	100	100	100	100	100
Étalons de récupération					
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4-TCDD[d]	50	50	50	50	50
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8,9-H_6CDD[e]	50	50	50	50	50

[a] Sert aussi à déterminer les limites de détection. [b] Sert, chaque jour, à la vérification de l'étalonnage et des rapports de teneurs. [c] On ne se sert pas du ^{13}C-OCDF, car il peut créer de l'interférence au cours de l'analyse de l'OCDD. [d] Indicateur du temps de rétention et étalon de récupération pour les séries homologues tétra- et penta-. [e] Indicateur du temps de rétention et étalon de récupération pour les séries homologues hexa-, hepta- et octa-.

correspondant; sa valeur demeure constante sur toute la plage de concentrations où la réponse du spectromètre est linéaire. En utilisant ces coefficients, ainsi que les réponses enregistrées pour les analogues au cours des analyses d'échantillons, on peut calculer directement les concentrations de PCDD et de PCDF, sans avoir à calculer les taux de récupération des analogues. Il faudrait néanmoins calculer de façon distincte et consigner les taux de récupération, car ils constituent un indice de la qualité globale des mesures de concentrations.

On se sert de coefficients propres à chaque isomère pour doser les congénères chlorés aux positions 2, 3, 7 et 8 quand une analyse spécifique des isomères s'impose. Dans le cas des séries homologues représentées par plus d'un isomère dans les solutions d'étalonnage, on utilise le coefficient de réponse «moyen de la série homologue» pour doser tous les composés qui ne sont pas des congénères chlorés aux positions 2, 3, 7 et 8. S'il n'est pas nécessaire de procéder à une analyse spécifique des isomères, on se sert exclusivement du coefficient de réponse «moyen de la série homologue».

e) À partir des données de l'étalonnage initial, on calcule le coefficient de réponse de chaque composé naturel à doser pour chacune des solutions d'étalonnage. L'écart-type relatif des valeurs obtenues doit être inférieur à 20 %. Si ce critère est respecté, les données d'étalonnage sont considérées comme linéaires et on emploie les valeurs moyennes des coefficients de réponse pour les calculs ultérieurs des concentrations de PCDD et de PCDF.

f) La courbe d'étalonnage obtenue doit être vérifiée par l'analyse de l'étalon de vérification de l'étalonnage (*cf.* les valeurs SE3 aux tableaux 4 et 5) au moins une fois par période de 12 h où l'on effectue des analyses d'échantillons.

Les calculs s'effectuent de la même façon que pour un véritable échantillon, à l'aide des coefficients de réponse moyens obtenus au cours de l'étalonnage initial. La concentration calculée pour chaque congénère naturel de PCDD et de PCDF ne doit pas s'écarter de plus de 20 % de la valeur réelle connue. Le pourcentage de récupération calculé pour chaque analogue doit se situer entre 75 et 125 %. Des mesures correctives doivent être prises chaque fois qu'un composé naturel ou analogue ne subit pas avec succès cette épreuve de vérification.

g) Chaque fois que l'on prépare de nouvelles solutions d'étalonnage, et au moins deux fois par année, il faudrait vérifier l'exactitude des étalons à l'aide d'une substance de référence homologuée, telle que la substance de référence pour le dosage de la 2,3,7,8-TCDD du *National Institute of Standards and Technology* (NIST, 1985).

h) Pour que des constituants des échantillons soient identifiés comme PCDD ou PCDF, il faut que les données de CG-SM répondent aux critères suivants :

i) Les pics de chacun des deux groupes d'ions moléculaires choisis doivent être au moins trois fois plus élevés que le signal du bruit de fond (rapport signal/bruit ≥3).

ii) Dans le cas de la SMFR, une marge de confiance acceptable pour le rapport isotopique des deux groupes d'ions moléculaires retenus est de 20 %. Dans le cas de la SMHR, le critère est de 15 %.

iii) Les sommets des pics des deux groupes d'ions moléculaires doivent coïncider dans un intervalle de deux secondes.

iv) Il faut indiquer toute perte de radicaux COCl quand la concentration du composé à doser est décelable (dans le cas de la SMFR seulement).

v) Dans le cas d'échantillons d'émissions de combustion et de déchets industriels, on recommande de surveiller toute interférence due à la présence de diphényléther chloré. Les concentrations de PCDF signalées pour les échantillons doivent être marquées d'un «E» si un pic enregistré dans la bande du diphényléther chloré atteint son sommet à moins de deux secondes du temps de rétention d'un congénère apparent de PCDF, et si la réponse pour l'ion d'éther est supérieure à 5 % de la somme des aires de pic des deux ions de furane surveillés.

vi) Des constituants des échantillons sont identifiés comme étant des congénères chlorés aux positions 2, 3, 7 et 8 si l'un ou l'autre des critères suivants est aussi respecté :

1) Dans le cas d'un congénère dont un analogue marqué se trouve dans le mélange de dopage, tous les sommets des pics des ions du composé naturel et de son analogue doivent coïncider dans un intervalle de trois secondes.

2) Dans le cas d'un congénère dont on ne trouve pas d'analogue marqué dans le mélange de dopage, les sommets des pics des deux groupes d'ions moléculaires doivent coïncider entre eux dans un intervalle de deux secondes, et les deux pics doivent se situer dans un intervalle de trois secondes du temps de rétention prévu du congénère en cause. Le temps de rétention prévu est déterminé à partir des temps de rétention relatifs connus de ces congénères.

i) Dans le cas d'une analyse par SMHR, le spectromètre devrait fonctionner dans un mode de correction de la dérive de la masse; on doit le mettre au point, au moyen de PFK (perfluorokérosène), pour obtenir un pouvoir de résolution d'au moins de 10 000 (vallée de 10 %). Des exemplaires imprimés de ces mesures (forme et largeur des pics) doivent être conservés (*cf.* Environnement Canada (1992), pour un exposé des méthodes d'étalonnage).

j) Si l'on doit estimer des équivalents de toxicité, il faudrait se servir des facteurs d'équivalence de toxicité internationaux fournis au tableau 6.

Tableau 6 Facteurs d'équivalence de toxicité internationaux (FET-I) pour les congénères d'intérêt particulier

Congénère d'intérêt particulier	FET-I
2,3,7,8-TCDD	1
1,2,3,7,8-P_5CDD	0,5
1,2,3,4,7,8-H_6CDD	0,1
1,2,3,6,7,8-H_6CDD	0,1
1,2,3,7,8,9-H_6CDD	0,1
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD	0,01
OCDD	0,001
2,3,7,8-TCDF	0,1
2,3,4,7,8-P_5CDF	0,5
1,2,3,7,8-P_5CDF	0,05
1,2,3,4,7,8-H_6CDF	0,1
1,2,3,6,7,8-H_6CDF	0,1
2,3,4,6,7,8-H_6CDF	0,1
1,2,3,7,8,9-H_6CDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF	0,01
1,2,3,4,7,8,9-H_7CDF	0,01
OCDF	0,001

Source : OTAN-CDSM, 1988

Section 6

Limite de détection

a) La limite de détection de la méthode de dosage des PCDD et des PCDF est la concentration la plus faible d'un composé à doser dans l'extrait d'échantillon qui produit une série de pics biens définis avec un rapport acceptable des isotopes du chlore et avec un rapport signal/bruit égal à 3 pour le groupe d'ions moléculaires présentant le moins bon rapport signal/bruit. La limite consignée dans le rapport doit être corrigée en fonction du taux de récupération des analogues; on la calcule au moyen de la formule suivante :

$$LD = \frac{3 \cdot B \cdot {}^{A}/_{H} \cdot E}{A \cdot K \cdot n}$$

où :

LD = limite de détection de la méthode

B = estimation du bruit, exprimée en hauteur de pic

${}^{A}/_{H}$ = rapport entre l'aire et la hauteur du pic de l'étalon interne

E = quantité d'étalon interne ajoutée

A = aire du pic de l'étalon interne

K = coefficient de réponse défini au point *d*) de la section 5

n = volume ou masse de l'échantillon

b) On devrait déterminer le bruit correspondant à chaque série homologue à partir du chromatogramme obtenu pour l'échantillon. Au besoin, on devrait «agrandir» ce chromatogramme (ou une partie de celui-ci) de manière à pouvoir évaluer et mesurer l'amplitude du bruit. Un exemple de détermination du bruit est fourni à la figure 2.

c) Lorsque la seule raison pour rejeter la détection de l'un ou l'autre des congénères chlorés aux positions 2, 3, 7 et 8 est un rapport isotopique incorrect, les exigences de rapport sont les suivantes : i) signaler la présence du congénère par les lettres «NDR», au lieu de «ND», dans la colonne «Concentration» de la figure 3; ii) calculer une concentration pour le congénère tout comme si le rapport isotopique était correct et inscrire cette valeur, entre parenthèses, dans la colonne «LD» (cette valeur est toutefois exclue du total de la série homologue correspondante); iii) à la figure 4, préciser, entre parenthèses, l'ion ou les ions employés pour le dosage; et iv) inscrire la rapport isotopique réel, entre parenthèses, dans la colonne voisine.

d) Les limites de détection de la méthode recommandées pour diverses matrices d'échantillons sont données au tableau 1.

e) On devrait analyser chaque jour une solution étalon dont les concentrations sont proches de la limite de détection (c.-à-d. SE1 aux tableaux 4 ou 5), afin d'évaluer et de vérifier les limites de détection des instruments.

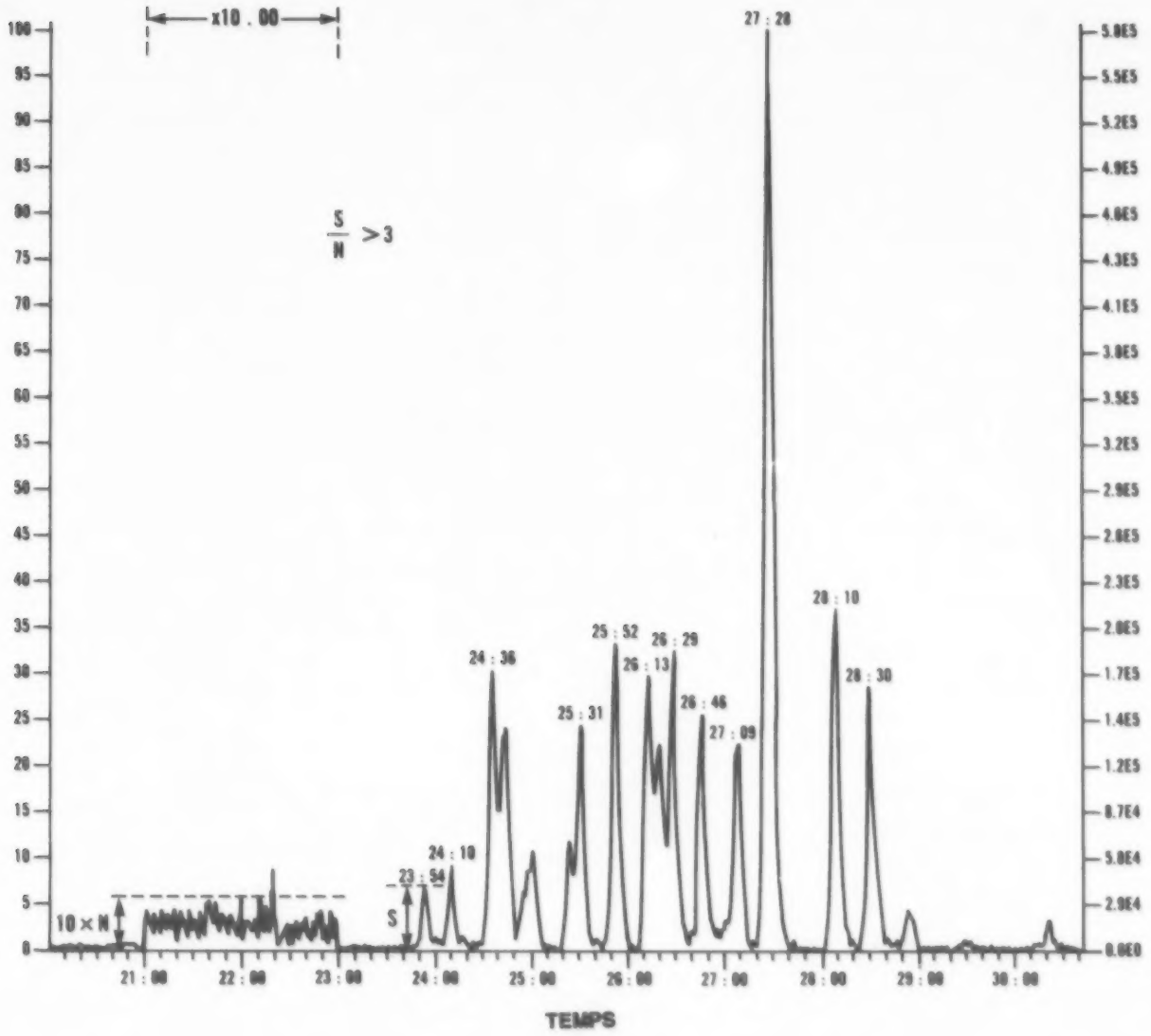


Figure 2 Détermination du bruit

Données sur l'échantillon - Partie I

Laboratoire		Colonne de CG et SM	
Projet		Date du premier étalonnage	
Matrice et taille de l'échantillon		Date de l'analyse	
N° de l'échantillon		Dossier	
Volume final		Approuvé par	

Congénères	Concentration	LD	ET maximum	Séries homologues	Concentration	LD	NP
2,3,7,8-TCDD				TCDD			
1,2,3,7,8-P_5CDD*				P_5CDD			
1,2,3,4,7,8-H_6CDD*				H_6CDD			
1,2,3,6,7,8-H_6CDD*				H_7CDD			
1,2,3,7,8,9-H_6CDD*				OCDD			
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD							
OCDD				Total, PCDD			
2,3,7,8-TCDF*							
1,2,3,7,8-P_5CDF*				TCDF			
2,3,4,7,8-P_5CDF*				P_5CDF			
1,2,3,4,7,8-H_6CDF*				H_6CDF			
1,2,3,6,7,8-H_6CDF*				H_7CDF			
2,3,4,6,7,8-H_6CDF*				OCDF			
1,2,3,7,8,9-H_6CDF*							
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF				Total, PCDF			
1,2,3,4,7,8,9-H_7CDF							
OCDF							
Total, ET							

Analogues	Quantité ajoutée (pg)	Pourcentage de récupération
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDD		
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDD		
$^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-H_6CDD		
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD		
$^{13}C_{12}$-OCDD		
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDF		
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDF		
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8-H_6CDF		
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF		

Remarques:
(1) Les résultats sont corrigés en fonction du taux de récupération des analogues.
(2) LD = limite de détection (concentration par pic de composé à doser)
(3) NP = nombre de pics de composés à doser.
(4) * Les valeurs représentent les quantités maximales possibles, car cet isomère pourrait être coélué avec d'autres.
(5) ND = non détecté. NDR = non détecté à cause d'un rapport isotopique incorrect.
(6) ET = équivalent de toxicité (2,3,7,8-TCDD), d'après les facteurs d'équivalence de la toxicité internationaux.
(7) E = interférence possible du diphényléther chloré.

Figure 3 Données sur l'échantillon - Partie I

Données sur l'échantillon - Partie II

Laboratoire _____ Volume final _____
Projet _____ Colonne de CG et SM _____
Matrice et taille de l'échantillon _____ Dossier _____
N° de l'échantillon _____ Approuvé par _____

Composé à doser	Ions surveillés	Rapport des teneurs d'ions	Plage acceptable des rapports de teneurs	Écart par rapport au temps de rétention prévu (s)
2,3,7,8-TCDD				
1,2,3,7,8-P_5CDD				
1,2,3,4,7,8-H_6CDD				
1,2,3,6,7,8-H_6CDD				
1,2,3,7,8,9-H_6CDD				
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD				
OCDD				
2,3,7,8-TCDF				
1,2,3,7,8-P_5CDF				
2,3,4,7,8-P_5CDF				
1,2,3,4,7,8-H_6CDF				
1,2,3,6,7,8-H_6CDF				
2,3,4,6,7,8-H_6CDF				
1,2,3,7,8,9-H_6CDF				
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF				
1,2,3,4,7,8,9-H_7CDF				
OCDF				
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDD				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDD				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-H_6CDD				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD				
$^{13}C_{12}$-OCDD				
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDF				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDF				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8-H_6CDF				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF				

Figure 4 Données sur l'échantillon - Partie II (pour l'analyse spécifique des isomères)

Section 7

Communication des données

a) Les résultats de l'analyse de chaque échantillon doivent être accompagnés d'une photocopie claire du formulaire «Données sur la provenance et la conservation de l'échantillon» correspondant. Ce formulaire est présenté à la figure 5.

b) Pour tout échantillon analysé, on doit consigner les renseignements suivants dans la partie I du formulaire «Données sur l'échantillon» (figure 3) : numéro d'identification et taille de l'échantillon, colonne de CG et modèle de SM employés, concentrations des composés à doser, limites de détection, nombre de pics d'isomères relevés pour chaque série homologue, quantités d'analogues ajoutées et taux de récupération de ces analogues.

c) Pour l'analyse spécifique des isomères, il faut consigner, à la partie II du formulaire «Données sur l'échantillon» (figure 4), le rapport des teneurs d'ions et l'écart par rapport au temps de rétention prévu pour chaque congénère visé.

d) Il faut soumettre avec les résultats les données suivantes d'assurance et de contrôle de la qualité (AQ-CQ) : résultats de l'essai de performance de la méthode le plus récent (figure 6); données d'étalonnage (figure 7); données de vérification de l'étalonnage (figure 8); résultats de la vérification du blanc de méthode (*cf.* section 4, point *j*)); et tout résultat d'analyse de doubles ou de témoins (*cf.* section 4, point *k*)).

e) Toutes les données originales sur les échantillons et toutes les données d'AQ-CQ doivent être conservées à des fins de vérification. Les documents suivants pourraient notamment faire l'objet d'une vérification : chromatogrammes des essais de performance de la colonne (*cf.* section 5, point *b*)) et des essais de définition des fenêtres (*cf.* section 5, point *a*)); cartes de contrôle de la performance établies avec les échantillons témoins (si on en analyse de façon régulière); copies papier des données sur les solutions étalons dont les concentrations sont proches de la limite de détection (*cf.* section 6, point *e*)); et copies papier des chromatogrammes de SM de tous les échantillons, sur lesquels devraient figurer les rapports des teneurs en ions et des repères signalant les pics des composés à doser.

Toutes les données devraient être conservées sur disque ou sur bande pendant au moins trois ans après que le contrat a été mené à terme. On doit obtenir une autorisation écrite du client pour éliminer tout dossier.

Données sur la provenance et la conservation de l'échantillon

Date _____ Soumis par _____

Projet _____ Téléphone _____

Soumis à _____ Télécopieur _____

Conditions d'entreposage durant le transport _____

N° de l'échantillon	Date et heure du prélèvement	Lieu du prélèvement	Matrice et volume	Type et volume du contenant	Analyse requise et concentration prévue
Observations					

Registre de conservation				
Remis par	Date Heure	Reçu par	Date Heure	Observations
Remis par	Date Heure	Reçu par	Date Heure	Observations
Remis par	Date Heure	Reçu par	Date Heure	Observations
Remis par	Date Heure	Reçu par	Date Heure	Observations

Figure 5 Données sur la provenance et la conservation de l'échantillon

Données de l'essai de performance de la méthode

Laboratoire _____ Colonne de CG et SM _____

Projet _____ Date de l'étalonnage _____

Matrice et volume de l'échantillon _____ Date de l'analyse _____

N° de l'échantillon _____ Dossier _____

Approuvé par _____

Composé à doser	Quantité ajoutée (pg)	Pourcentage de récupération 1	2	3
2,3,7,8-TCDD				
1,2,3,7,8-P_5CDD				
1,2,3,4,7,8-H_6CDD				
1,2,3,6,7,8-H_6CDD				
1,2,3,7,8,9-H_6CDD				
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD				
OCDD				
2,3,7,8-TCDF				
1,2,3,7,8-P_5CDF				
2,3,4,7,8-P_5CDF				
1,2,3,4,7,8-H_6CDF				
1,2,3,6,7,8-H_6CDF				
2,3,4,6,7,8-H_6CDF				
1,2,3,7,8,9-H_6CDF				
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF				
1,2,3,4,7,8,9-H_7CDF				
OCDF				

Analogue	Quantité ajoutée (pg)	Pourcentage de récupération 1	2	3
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDD				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDD				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-P_5CDD				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_6CDD				
$^{13}C_{12}$-OCDD				
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDF				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDF				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8-H_6CDF				
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF				

Figure 6 Données de l'essai de performance de la méthode

Données d'étalonnage

Laboratoire _____ Colonne de CG et SM _____

Projet _____ Dossier _____

Date de l'étalonnage _____ Approuvé par _____

Composé à doser	Coefficient de réponse (*K*)					Coefficient moyen	Écart-type relatif (%)
	SE1	SE2	SE3	SE4	SE5		
2,3,7,8-TCDD							
1,2,3,7,8-P_5CDD							
1,2,3,4,7,8-H_6CDD							
1,2,3,6,7,8-H_6CDD							
1,2,3,7,8,9-H_6CDD							
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD							
OCDD							
2,3,7,8-TCDF							
1,2,3,7,8-P_5CDF							
2,3,4,7,8-P_5CDF							
1,2,3,4,7,8-H_6CDF							
1,2,3,6,7,8-H_6CDF							
2,3,4,6,7,8-H_6CDF							
1,2,3,7,8,9-H_6CDF							
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF							
1,2,3,4,7,8,9-H_7CDF							
OCDF							

Figure 7 Données d'étalonnage

Données de vérification de l'étalonnage

Laboratoire _____ Colonne de CG et SM _____

Projet _____ Date et heure de la vérification _____

Date de l'étalonnage _____ Dossier _____

Étalons _____ Approuvé par _____

Composé à doser	Rapport des teneurs d'ions	Valeur calculée (pg/µL)	Valeur réelle (pg/µL)	Valeur calculée / Valeur réelle
2,3,7,8-TCDD				
1,2,3,7,8-P_5CDD				
1,2,3,4,7,8-H_6CDD				
1,2,3,6,7,8-H_6CDD				
1,2,3,7,8,9-H_6CDD				
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD				
OCDD				
2,3,7,8-TCDF				
1,2,3,7,8-P_5CDF				
2,3,4,7,8-P_5CDF				
1,2,3,4,7,8-H_6CDF				
1,2,3,6,7,8-H_6CDF				
2,3,4,6,7,8-H_6CDF				
1,2,3,7,8,9-H_6CDF				
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF				
1,2,3,4,7,8,9-H_7CDF				
OCDF				

		Pourcentage de récupération calculé
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDD		
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDD		
$^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-H_6CDD		
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD		
$^{13}C_{12}$-OCDD		
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDF		
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-P_5CDF		
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8-H_6CDF		
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF		

Figure 8 Données de vérification de l'étalonnage

Section 8

Évaluation des données

Voici un résumé des données clés concernant la performance qui permettraient de déterminer que les résultats des essais sont fiables.

a) Le laboratoire a produit des mesures d'une exactitude acceptable au cours de l'analyse des échantillons de vérification de la performance de la méthode (*cf.* section 3, point *d*)), des solutions étalons homologuées (*cf.* section 5, point *g*)) et des autres substances de référence homologuées au fur et à mesure qu'elles sont mises au point.

b) Il fournit des résultats d'analyses de doubles ou de témoins, qui sont assez précis (*cf.* section 4, point *k*)).

c) Tous les taux de récupération des analogues se trouvent dans une plage acceptable (*cf.* tableau 2).

d) Les limites de détection de la méthode indiquées ne sont pas de beaucoup supérieures aux valeurs visées (*cf.* tableau 1).

e) Les blancs de méthode ont des taux de récupération acceptables, contiennent des concentrations non détectables ou négligeables de composés à doser et sont exempts de contaminants pouvant causer de l'interférence (*cf.* section 4, point *j*)).

f) Le laboratoire fournit tous les documents requis pour l'établissement des résultats de l'analyse des échantillons et des solutions d'étalonnage (*cf.* section 7).

Références

DQAC [Dioxin Quality Assurance Committee], «Quality Assurance Protocol for CPPA National Dioxin Characterization of Canadian Bleached Chemical Pulping Operations» (janvier 1989).

Environnement Canada, «Méthode de référence pour le dosage de polychlorodibenzo-*para*-dioxines (PCDD) et des polychloro-dibenzofuranes (PCDF) dans les effluents des usines de pâtes et papiers», Conservation et Protection, Ottawa (Ontario), rapport SPE 1/RM/19 (1992).

Environnement Canada, «Méthode d'analyse des polychlorodibenzoparadioxines (PCDD), des polychlorodibenzofuranes (PCDF) et des polychlorobiphényles (PCB) dans les échantillons de résidus de combustion d'incinération de PCB», Conservation et Protection, Ottawa (Ontario), rapport SPE 1/RM/3 (1989).

NIST [National Institute of Standards and Technology], «Standard Reference Material 1614, 2,3,7,8-TCDD in Isooctane», U.S. Department of Commerce (1985).

OTAN-CDSM [Organisation du Traité de l'Atlantique Nord, Comité sur les défis de la société moderne], «International Toxicity Equivalency Factor (I-TEF) Method of Risk Assessment for Complex Mixture of Dioxins and Related Compounds», rapport du CDSM nº 176 (1988).

Taylor, J.K., *Quality Assurance of Chemical Measurements*, Lewis Publishers, Chelsea (Michigan) (1990).

U.S. EPA [U.S. Environmental Protection Agency], «EPA Method 1613: Tetra through Octa-chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS», Revision A (avril 1990).